马树人　何雁　著

华东理工大学出版社

结构化学基础

工科试用教材

工科试用教材

结构化学基础

马树人　何　雁　编著

华东理工大学出版社

(沪)新登字208号

结构化学基础

马树人　何　雁　编著

华东理工大学出版社出版发行

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所经销

江苏句容排印厂排版

上海新文印刷厂印刷

开本 850×1168　1/32　插页 2　印张 9　字数 239 千字

1994 年10月第 1 版　　1994 年10月第 1 次印刷

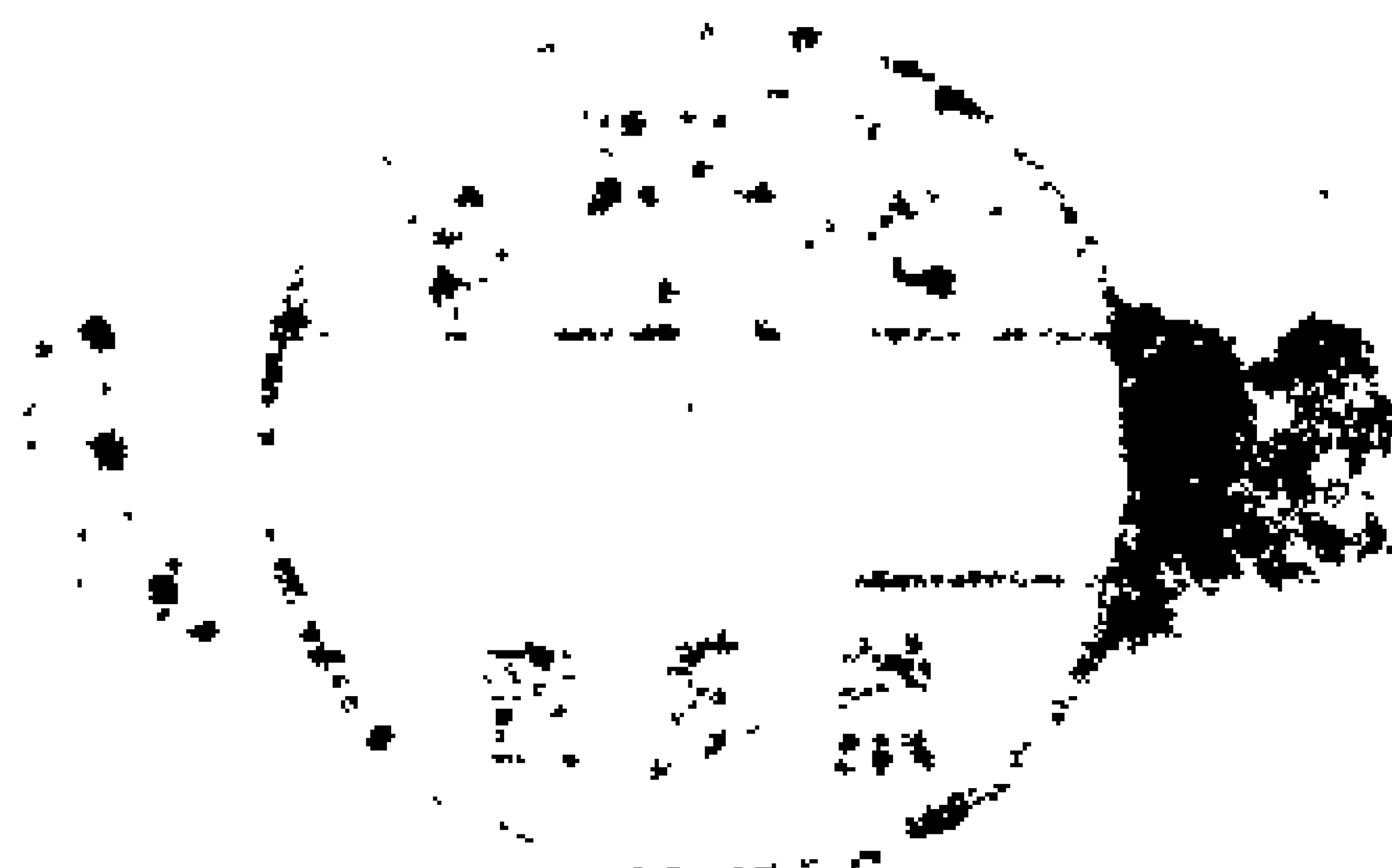
印数 1- 2 500

ISBN 7-5628-0493-1/O·36　定价 12.80元

内 容 简 介

本书是华东理工大学化学系为应用化学专业、工业分析专业，以及各化学工艺类专业开设结构化学课程而编著的教材。内容主要包括：量子力学基础、原子结构、分子结构和性质、分子的对称性和群论基础知识、晶体学基础、简单晶体的结构和性质、结构分析方法基础。本书在介绍结构化学基本理论的同时，注重应用性，使之与化学、化工和材料等学科建立更为密切的关系。

本书可作为大专院校应用化学专业和化学工艺类专业的结构化学教材，也可作为科技人员的自学参考书。



序　言

结构化学是研究原子、分子和晶体等物质的结构及其结构与性能之间关系的一门基础科学。随着新的实验手段(如微波技术、核磁共振等)和电子计算机技术的广泛应用，推动了结构化学与量子化学不断朝纵深方向发展。因此，结构化学不仅对理科化学类专业极为重要，而且对应用化学、工科化工及材料科学等一些专业来说，也具有不可低估的重要性。

目前，适合于应用化学专业及一些工艺类专业要求的结构化学教材尚属短缺。国内已出版的几本结构化学教材，多系按照理科化学系教学大纲编写的，篇幅和内容不符合上述专业的要求，也不适合于较少学时的教学计划安排。本书作者有鉴于此，故以十多年来的教学讲义为基础，几经修改而撰写成此书。

本书作者极为重视教学与科研相结合，注意到结构化学与量子化学之间存在着鱼水关系，即量子化学是结构化学的理论基础而结构化学则是量子化学的实验基础。因此，作者在教学过程中及时将国内外(特别是国内量子化学)的新成果引入到教材中来，使得本教材能跟上近代科学的发展。

本书具有两个显著的特点：(1) 与相继课程密切联系，删减了重复的内容。对一些纯属数学处理的方法予以精减，从而既节约了篇幅，又达到了加强物理概念教学之目的。(2) 以实例分析引出一些基本理论方法。这种教学方法符合人们由感性到理性的认识过程，它必然会加强读者理论联系实际和解释问题的能力。

“实践是检验真理的唯一标准”。上述一些想法和做法已在作者多年的教学实践中收到了良好的效果。

必须说明，笔者仅就一管之见，为本书作序，挂一漏万和不当之处在所难免，尚希有识之士不吝指正。

陈世元

1993 年 11 月于杭州

前　言

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，进而研究物质的结构和性能之间关系的一门学科。

物质的结构内容主要包括两个方面：一是原子和分子内电子的运动情况，由此可得原子和分子内的电子组态和化学键的本质；二是分子和晶体中各原子在空间排列的相对位置，即它们的立体构型。量子力学为研究微观结构提供了有力的理论依据，揭示了微观体系的运动规律。同时，近代物理学的先进实验手段又为物质结构的研究提供了有效的工具，推动了物质结构的研究不断深入发展。

物质表现出的各种化学性质和物理性能，是由物质内部的微观结构所决定的。只有得到特定微观结构的物质，才能获得具有特定性能的材料。因此，结构化学对物质性能和结构的研究，促进了化学、物理学、材料科学、分子生物学和许多新技术的发展。把结构化学作为应用化学专业和各工科类专业的基础理论课是科学和生产发展的需要。

本书是根据华东理工大学化学系讲授结构化学所用讲义经多次修改后编写而成的。适合于应用化学专业和有关工科专业较少学时的结构化学教学要求。书中在阐述结构化学基本原理和概念的同时，通过例题和习题的选用以及模型建立方法和近似计算方法的加强，使结构化学内容增加了应用性。

本书由浙江大学陈世元教授审稿并作序，同时他对本书的内容安排提出了很多宝贵意见。在编写过程中华东理工大学化学系物理化学教研组的许多同志都给予了很大帮助。在本书的出版过程中，得到了华东理工大学出版社李金和同志的大力支持和帮助。在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中错误和不当之处在所难免。竭诚希望

读者批评指正。

编　者

1993 年 12 月于华东理工大学

目　录

附录五　元素周期表

附录六　离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径表(单位 Å)

1 量子力学基础

1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学发展到 19 世纪末，在理论上已相当完善，对当时发现的各种物理现象都能加以理论上的说明。它们主要由牛顿(*Newton*)的经典力学，麦克斯韦(*Maxwell*)的电、磁和光的电磁波理论，玻尔兹曼(*Boltzmann*)和吉布斯(*Gibbs*)等建立的统计物理学组成。但是，由于科学和实验技术的不断提高和发展，人们对物质的状态以及变化的研究发展到了微观的水平上，发现微观体系中粒子的运动规律不能用经典物理学来加以描述，必须建立一种新的理论体系——量子力学。量子力学的诞生是本世纪初自然科学发展的集中体现，它给人们揭示出了微观体系的基本运动规律。

1.1.1 量子力学诞生的实验基础

19 世纪末，人们通过实验发现了一些新的现象，它们无法用经典物理学解释，这些具有代表性的实验有以下三个。

(1) 黑体辐射

黑体是指能全部吸收各种波长辐射的固体，它是一种理想的吸收体，同时在加热它时，又能最大程度地辐射出各种波长的电磁波。绝热的内部涂黑的金属空腔就是一种良好的吸收体。

实验发现，在不同温度下，黑体辐射的能量(单位时间，在单位面积上，每单位波长间隔内发射的辐射能，亦称辐射强度)与波长的关系如图 1-1 所示。

许多物理学家试图用经典热力学和统计力学方法解释。瑞利-琼斯(*Rayleigh-Jeans*)把分子物理学中能量按自由度均分的原理

用于电磁辐射理论，得到的辐射能量公式在长波处接近实验结果，在短波处和实验明显不符。维恩（*Wien*）假设辐射按波长分布类似于麦克斯韦的分子速度分布，得到的公式在短波处和实验结果接近，在长波处相差很大。1900年普朗克（*Planck*）在深入研究了实验数据和用经典力学计算的基础上首先提出了"能量量子化"的假设，他认为黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动，这种振子的能量只能采取某一最小能量单位 ε_0（称为能量子）的整数倍数值，$\varepsilon = n\varepsilon_0, n=1,2,3,\cdots, n$ 称量子数。并认为振子发射或吸收的能量与振子振动频率成正比，$\varepsilon = h\nu$，h 称为普朗克常数，数值为 $6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$。这种能量变化的不连续性就称为能量的量子化。在量子化假定基础上，使振子的各本征振动的能量服从玻尔兹曼分布，得到辐射强度与频率的关系

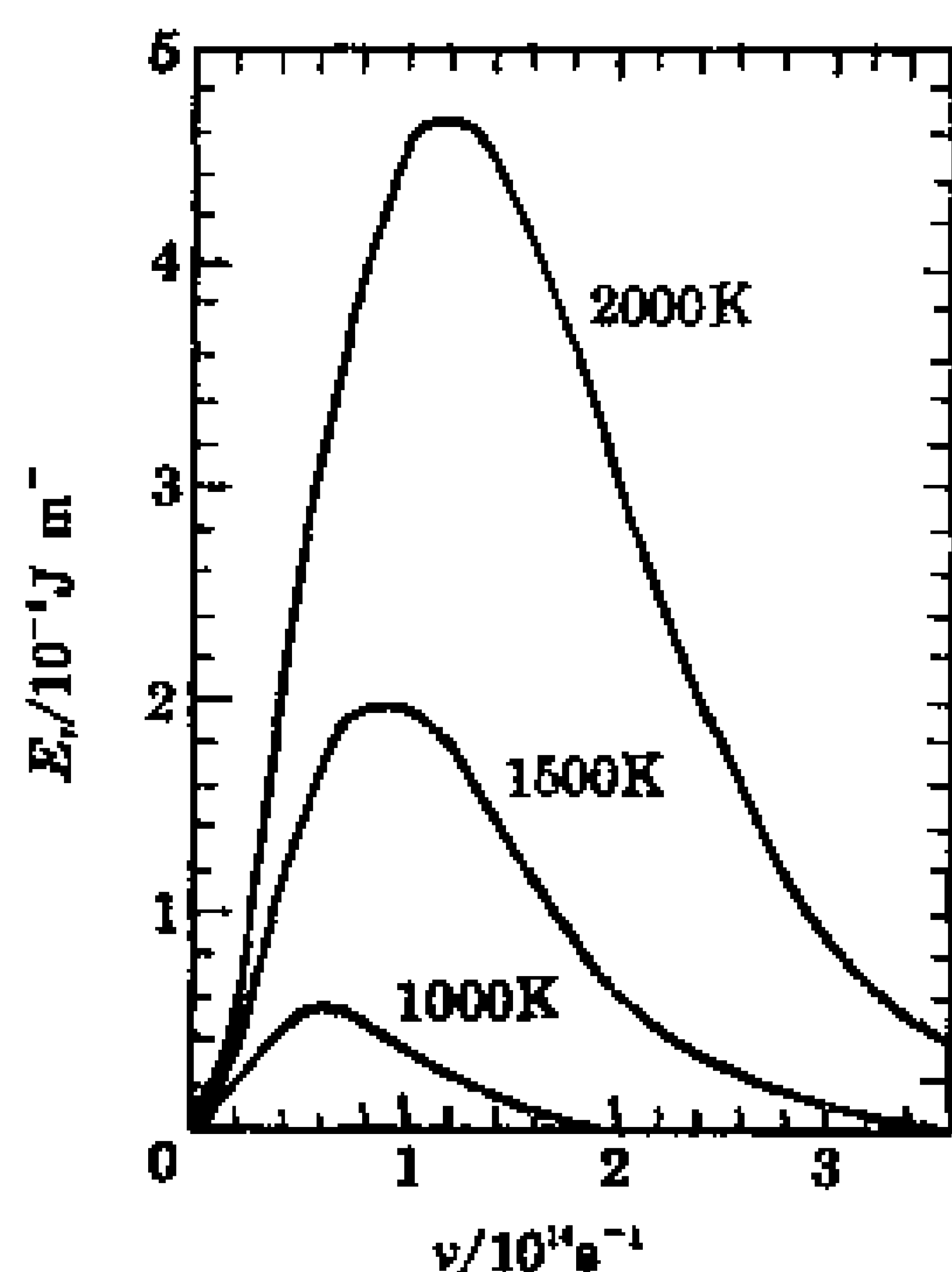


图 1-1　黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

$$E_\nu \mathrm{d}\nu = 8\pi h\nu^3 c^{-3}[\exp(h\nu/kT)-1]^{-1}\cdot \mathrm{d}\nu \qquad (1\text{-}1)$$

式中 T 为绝对温度，c 是光速，k 是玻尔兹曼常数。

这个公式结果和实验结果完全一致，很好地描述了黑体辐射问题。尽管普朗克的假定在当时依据还不足，而且结果局限性又很大，然而它的重要意义在于第一次打破了经典物理学的禁锢，提出了微观体系运动的能量具有量子化这样一条基本规律，从此便标志着量子理论的诞生。

(2) 光电效应

光照射到金属表面上时，金属表面上会发射出光电子的现象就是19世纪末赫兹发现的光电效应。实验中发现的规律主要有：

a．一定的金属有一个固定的频率ν_0，只有当入射光频率ν大于ν_0时，才能有光电效应产生，否则，无论光强度多大都不会产生光电流。

b．产生的光电流强度和入射光强度成正比。

c．光电子动能和入射光频率成线性增长关系，和入射光强度无关。

经典物理学理论认为光的能量应由光的强度决定，而与光的频率无关，光的频率只决定光的颜色。光电流是金属内电子吸收入射光能量后逸出金属表面所产生的，因此，光电流是否产生，以及产生后光电子的动能大小应由光强度决定。这样的解释显然和光电效应实验相矛盾。在光电效应中经典物理学又一次因遇到新的实验事实而失效。

1905 年爱因斯坦(*Einstein*)提出了光子学说，成功地解释了光电效应，它的主要思想如下：

a．光的能量只能是最小能量单位ε_0(称光量子)的整数倍，$\varepsilon=n\varepsilon_0$，$n=1,2,3,\cdots,n$ 是量子数，并且光能量与光子频率 ν成正比，$\varepsilon=h\nu$。

b．光子不但有能量，还有质量(由相对论导出的公式 $m_0=m[1-(v/c)^2]^{1/2}$，对光子而言 $v=c$，所以光子的静止质量 $m_0=0$，$m_0\neq0$ 的微观粒子又称实物粒子)，按质能关系$\varepsilon=mc^2$，得 $m=h\nu/c^2$，因此，不同频率的光子具有不同的质量。

c．光子具有动量 $P=mc=h\nu/c=h/\lambda$。

d．光强度取决于单位体积内光子数，即光子密度

$$\rho=\lim_{\Delta\tau\to0}(\Delta N/\Delta\tau)=\mathrm{d}N/\mathrm{d}\tau。$$

根据爱因斯坦的光子学说，正确地解释了光电效应。当光照射到金属表面上时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收，电子将这部分能量中一部分用来克服金属表面对它的吸引力，另一部分转变成逸出后的电子的动能

$$h\nu=W_0+mv^2/2 \tag{1-2}$$

$W_0=h\nu_0$为电子逸出功，ν_0为金属的固有频率，所以只有当$\nu>\nu_0$时

才能有电子逸出，产生光电流。从上式可见电子动能和入射光频率呈线性增长关系。入射光强度越大，光子密度越大，光子越多，产生的光电流就越大，因此，光电流强度和入射光强度成正比。

爱因斯坦的这一理论得出了光具有波粒二象性的重要结论，统一了牛顿的光的微粒学说和惠根斯(*Huygens*)的光的波动学说。

(3) 氢原子光谱

由实验发现原子光谱是不连续的线状光谱，这又是一个经典物理学不能解释的现象。1911 年卢瑟福(*Rutherford*)用 α 质点散射实验证实了原子模型，认为原子是由电子绕核运动构成的。1913年玻尔(*Bohr*)根据普朗克的量子论，爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子模型，提出关于原子结构的三个假定：

a．电子绕核作圆形轨道运动，在一定的轨道上运动的电子具有一定的能量，在该轨道上运动不辐射能量，称为稳定态，简称定态。原子内可以有很多定态，能量最低的称为基态，其它的称第一、二、三……激发态。

b．原子可由某一定态跳跃到另一定态，称为跃迁，跃迁中放出或吸收辐射，其频率为ν

$$h\nu=E_2-E_1=\Delta E \tag{1-3}$$

当 $E_2>E_1$时吸收辐射，当 $E_2<E_1$时放出辐射，ΔE 和放出或吸收的辐射频率成正比，得到不连续的线状光谱。

c．原子各种可能存在的定态有一定限制，即电子的轨道运动角动量 M 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍，

$$M=nh/2\pi,\ n=1,2,3,\cdots \tag{1-4}$$

此式又称玻尔的量子化规律，其中 n 为量子数。

根据玻尔的假定可以计算出氢原子基态轨道的半径r_0为52.9pm，基态能量为－13.6eV，这一结果和实验结果十分相近。

从上面三个实验中可见，对于微观体系的运动，经典物理学已完全不能适用。以普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和玻尔的原子模型方法为代表的旧量子论尽管解释了一些简单的现象，

但是，对绝大多数较为复杂的情况，仍然不能解释。这显然是由于旧量子论并没有完全放弃经典物理学的方法，只是在其中加入了量子化的假定，然而量子化概念本身与经典物理学之间是不相容的。因此，旧量子论要作为一个完整的理论体系，其本身是不能自圆其说的。本世纪 20 年代诞生的量子力学是科学技术发展的需要，是物理学的一个重要的组成部分。

量子力学的诞生使人们打开了研究微观体系运动状态和变化规律的奥秘大门。薛定锷(*Schrödinger*)用波动力学的方法以及海森堡(*W. Heisenberg*)用矩阵力学的方法建立的量子力学理论尽管方法有些不同，但结果同样正确。后来由狄拉克(*P. A. M. Dirac*)和纽曼(*Neuman*)建立的量子力学则是更为一般化的理论方法。本书中为初学者容易掌握起见，只限于讨论薛定锷的波动力学方法。

1.1.2 实物微粒的波粒二象性

1924 年德布罗依(*de Broglie*)受到爱因斯坦提出的光的波粒二象性理论的启发，提出电子等实物微粒也具有波粒二象性的假设，即存在下列两个关系式：

$$E=h\nu \tag{1-5}$$

$$P=h/\lambda \tag{1-6}$$

尽管它们在形式上与爱因斯坦光子学说的关系式一样，但由于它适用于实物粒子，所以是一个完全新的假定。式(1-6)又称为德布罗依关系式，满足这一关系式的实物粒子的波就称为物质波或德布多依波。

1927 年戴维逊(*Davisson*)和革末(*Germer*)用电子衍射方法证实了德布罗依假设的正确性，从此量子力学迅速地建立和发展起来了。

将经过一定电场加速的电子束射到晶体上，结果发现有完全类似于X 射线作用到晶体上所产生的衍射现象，从而得知电子运动确实具有波动性，并根据布拉格方程

$$2d\sin\alpha=n\lambda, n=1,2,3,\cdots \quad (1\text{-}7)$$

计算出电子波的波长 λ 值。其中 d 为晶体中晶面间距，α 为衍射角，如电子衍射示意图 1-2 所示。

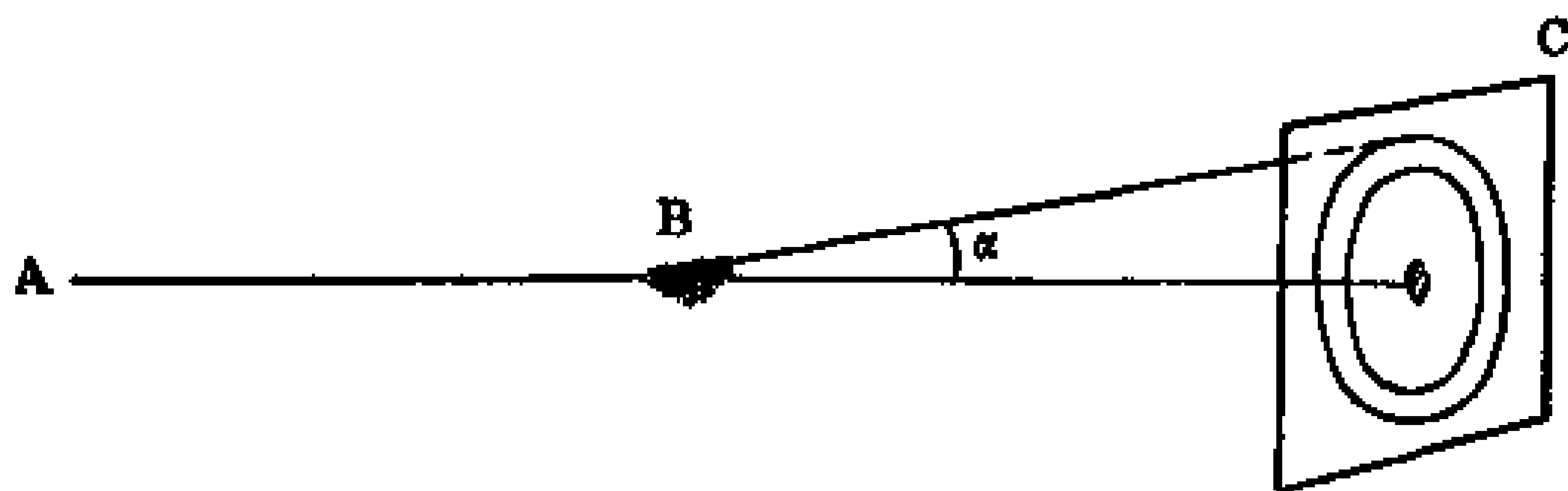


图 1-2 电子衍射示意图

在具有 V 伏电位降的电场中被加速的电子所具有的动能为

$$mv^2/2=eV \quad (1\text{-}8)$$

这时电子的德布罗依波波长为

$$\lambda=h/mv=h/\sqrt{2meV}=1.226V^{-1/2}\text{m}$$

若用 1000V 电场加速电子，则所得波长为 39pm，和布拉格方程计算结果完全一致，这就证实了德布罗依假设的正确性。后来用原子、分子等粒子流做类似实验，也得到同样结论，这就完全证实了实物粒子是具有波粒二象性的。

微观体系具有的波粒二象性是它运动的本质特性，式(1-5)和式(1-6)左边的 E 和 P 体现了微粒的粒子性，右边的 ν 和 λ 则代表微粒运动的波性，它们彼此联系，完全不同于经典物理学中的粒子和波。经典物理学认为波是以连续分布于空间为特征的，而粒子则是以分立分布为特征的，这两者在波粒二象性中是怎样统一起来的呢？1926 年玻恩(*Born*)提出实物微粒波的统计解释，他认为空间任一点波的强度(振幅绝对值平方)和粒子在该点出现的几率成正比，这种实物粒子波又称几率波。为深入理解几率波的概念，须进一步分析电子衍射实验。试将加速后的电子一个一个地发射(电子间就没有相互作用，得到的波性则是电子本身运动所固有的规律)，可以发现各电子落到照像底片上的位置是不重合的，也就是说电子的运动是没有确定轨迹的，不服从经典力学物体的

运动方程。当不断发射了很多电子以后，各电子在照像底片上的黑点构成了衍射图像，这说明大量粒子运动的统计结果是具有波性的。当电子数不断增加时，所得衍射图像不变，只是颜色相对加深，这就说明波强度与落到底片上单位面积中的电子数（即电子密度）成正比。假定考察的是一个电子，那么在空间单位体积内的电子数就是该电子在空间单位体积内出现的几率，所以说波强度是和几率成正比的。

现在可以把实物粒子的波粒二象性理解为：具有波性的微粒在空间的运动没有确定的轨迹，只有与其波强度大小成正比的几率分布规律。微观粒子的这种运动特征完全不服从经典力学的理论，所以在认识微观体系运动规律时，必须摆脱经典物理学的束缚，要用新的量子力学的概念去理解。

1.1.3　测不准原理

微观粒子的运动没有确定的轨迹，也就是说它在任一时刻的坐标和动量是不能同时准确确定的，这就是测不准原理。这一性质是宏观体系所不具备的。我们可以用电子束通过一个单缝的衍射实验来说明测不准原理。如图 1-3 所示，具有动量 P 的电子束，通过宽度为 Δx 的狭缝，在 y 方向与狭缝距离为 l 处放一照相底片，可在底片上得到如图所示的衍射强度分布曲线。

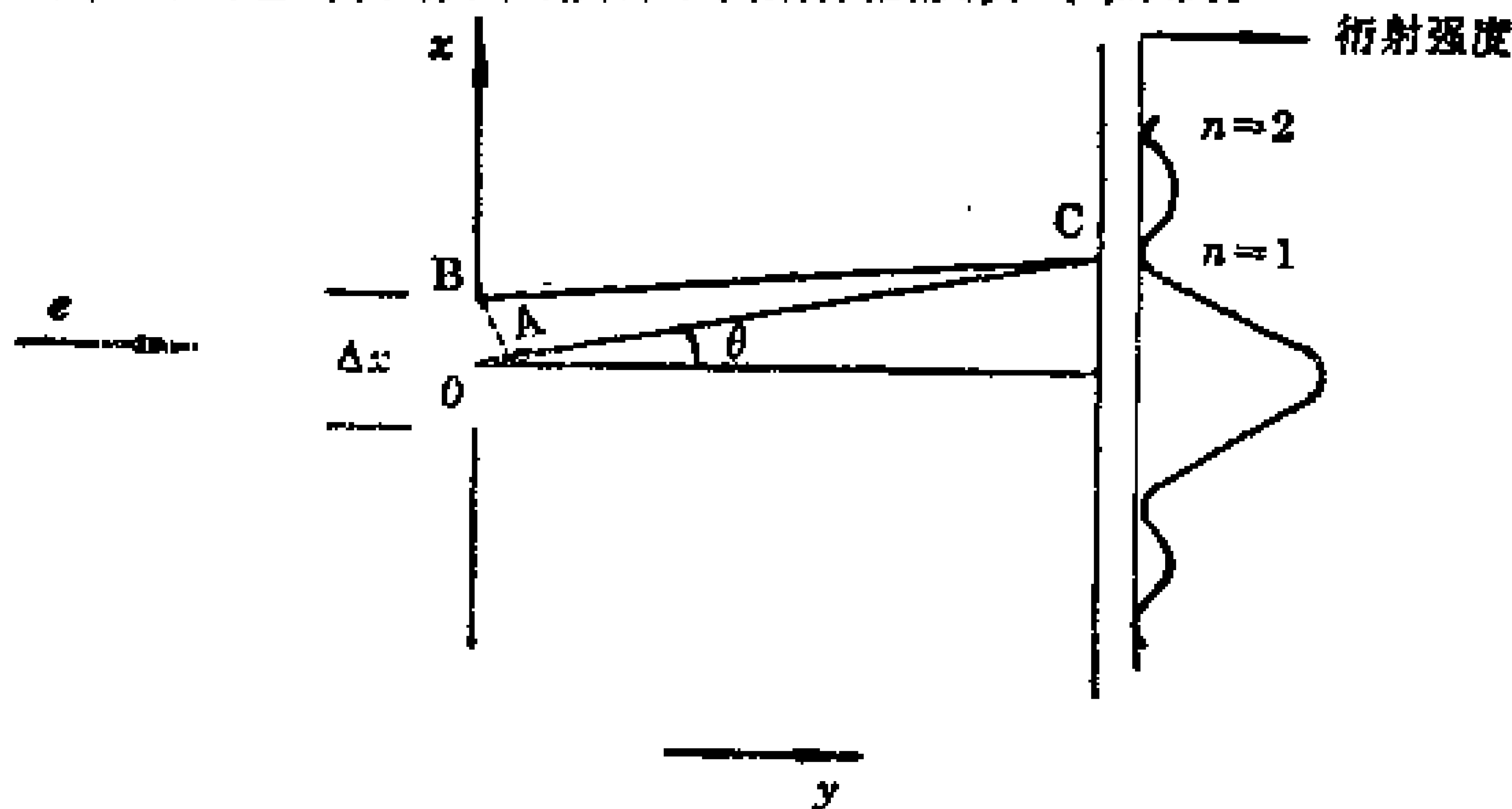


图 1-3　单缝衍射示意图

通过狭缝边缘和中心的两束电子波相互叠加，在到达底片处，有的位置上是加强的(峰)，有的位置上(如 C 位置)是相互抵消的。根据光学原理，相消的条件是这两束光的光程差为波长的半整数倍

$$\overline{AO} \approx \Delta x/2 \cdot \sin\theta = n\lambda/2$$

考虑 $n=1$ 的情况

$$\sin\theta = \lambda/\Delta x$$

通过狭缝前电子在 x 方向动量 p_x 为零，通过狭缝后电子在 x 方向动量 $p_x = p\sin\theta$，所以动量在 x 方向分量在通过狭缝前后的变化为

$$\Delta p_x = p\sin\theta = \sin\theta \cdot h/\lambda$$

结合这两个关系式得

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \tag{1-9}$$

若考虑到 $n=2,3,\cdots$ 等多级衍射时有

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant h \tag{1-10}$$

如果将 x 方向的讨论改为 y 或 z 方向做类似讨论，显然可得

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h \tag{1-11}$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h \tag{1-12}$$

式(1-9)、(1-11)和(1-12)称为测不准关系式。测不准关系式表示通过狭缝时电子的坐标的不确定度 Δx(即电子通过狭缝时坐标可能出现的范围)和动量的不确定度(即动量可能出现的范围)的乘积至少等于一个常数。也就是说，当某个微粒的坐标完全被确定时($\Delta x \to 0$)，则它的动量就完全不能被确定($\Delta p_x \to \infty$)，反之亦然。换言之，微观粒子在空间的运动，它的坐标和动量是不能同时准确确定的，这就是测不准原理。然而，宏观物体的运动则没有这一限制。

例如质量为 0.01kg 重的子弹，其运动速度为 $1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，若速度的不确定度(即允许的误差)为速度的 1%，则由测不准关系可知其位置的不确定度为

$$\Delta x = h(m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34}/(0.01 \times 1000 \times 1\%)$$

$$=6.6\times10^{-33}\text{m}$$

对于线度约为 0.03m 的子弹，它的如此小的坐标不确定度是完全可以忽略不计，其坐标是可以确定的。因此，宏观粒子不受测不准关系限制，它的坐标和动量是可以同时确定的。但是，具有上述速度和速度不确定度的电子，其坐标不确定度为

$$\Delta x=h/(m\cdot\Delta v_x)=6.6\times10^{-34}/(9.1\times10^{-31}\times1000\times1\%)$$
$$=7.3\times10^{-5}\text{m}$$

显然，这一数值大大超过电子本身的大小，也超过了电子在原子或分子中的运动范围，所以，此时的电子坐标是不能确定的。因此对于微观体系，测不准关系产生作用。将测不准关系改写成

$$\Delta x\cdot\Delta v_x=h/m$$

可见，当质量 m 的数值与 h 相近时，$\Delta x\cdot\Delta v_x$为常数，服从测不准原理，这体系就是微观体系。当质量 m 数量级大大于 h 时，$\Delta x\cdot\Delta v_x$ 的值可趋近于零，则Δx 和Δv_x可以同时趋于零，此时就是宏观体系，它的坐标和动量是可以同时准确确定的，测不准原理不起作用。因此，测不准关系式限制了经典力学适用的范围。

1.2 量子力学基本假定及其推论

量子力学是从大量实践中总结出来的研究微观体系的科学理论，经过长期的实践证明这一理论是研究微观体系的有力工具。量子力学理论包含若干基本假定，从这些基本假定出发，可推导出一些重要结论，用以解释和预测许多实验事实。通过以下基本假定的讨论，可以掌握量子力学的基本原理和基本方法。

1.2.1 假定Ⅰ——微观粒子的状态和波函数

对于一个微观体系，它的状态和有关情况可用波函数$\Psi(x,y,z,t)$来描述。Ψ 是体系的状态函数，是体系中所有粒子的坐标和时间的函数。

例如对于两个粒子的体系，其波函数为$\Psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2,t)$

其中 x_1, y_1, z_1为粒子 1 的坐标，x_2, y_2, z_2为粒子 2 的坐标。单色平面光的波动方程的解 $\Psi = A\exp[i2\pi(x/\lambda - \nu t)]$是描述光的波动的波函数，将波粒二象性关系 $E = h\nu, p = h/\lambda$ 代入，可得单粒子一维运动的波函数

$$\Psi = A\exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \tag{1-13}$$

不含时间的光波的波函数描述的是驻波，不含时间的实物粒子波的波函数 $\psi(x,y,z)$描述的是微观体系的不随时间而变化的稳定态，称为定态波函数。本教材内只讨论定态波函数。

由于波强度正比于粒子在空间某处的几率，所以要求波强度(一般为振幅的平方)为实数，但是，ψ 一般为复数，因此，波强度用 $\psi^* \cdot \psi$ 表示，其中 ψ^*为 ψ 的共轭复数。$\psi^* \cdot \psi$正比于空间某点粒子出现的几率，$\psi^* \cdot \psi$ 亦即粒子的几率密度，$\psi^* \cdot \psi d\tau$为空间某点附近体积元 $d\tau$ 内电子出现的几率。为了方便，常用$|\psi|^2$或用 ψ^2代替 $\psi^* \cdot \psi$。ψ 是描述微观体系的稳定态的函数，它的物理意义不仅是由$|\psi|^2$描述的几率密度体现出来，而且它将决定该状态的很多物理量(在以后会逐步讨论)，以此来描述这个状态，这就是它的物理意义。

由于波函数描述的是几率波，所以ψ 必须满足下列三个条件：

a. ψ 必须是单值函数。在空间每一点ψ 只能有一个值。这是因为几率 $\psi^* \cdot \psi$ 是单值函数。

b. ψ 必须是连续函数。它对坐标及坐标的一阶偏微商必须是连续的。这是因为 ψ 所满足的是一个二阶偏微分方程(薛定锷方程)，所以只有对坐标及坐标的一阶偏微商连续才能使方程合理。

c. ψ 必须是平方可积的。$|\psi|^2$在整个空间内的积分$\int|\psi|^2 d\tau$代表了 ψ 描述的粒子在整个空间内出现的几率，由于几率是一个有限值，所以 ψ 必须平方可积。根据几率的物理意义可知，全空间内几率总和应等于 1，因此，要求

$$\int \psi^* \cdot \psi d\tau = 1 \tag{1-14}$$

满足该式的波函数称为归一化波函数。一个一般的波函数在前面

乘一个常数，总能够构成一个归一化波函数，这个常数就称为归一化常数。

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或品优波函数。

1.2.2 假定Ⅱ——力学量和算符

对于一个微观体系的每个可观测力学量都对应着一个线性自轭算符。

对某一函数(也可以是其它研究对象，如坐标系或对称图形等)进行一定的运算操作，所规定的该运算操作性质的符号称为算符，例如$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$、sin、lg 等分别表示对函数进行微分、正弦、对数等运算。量子力学中的力学量为 A，则该力学量对应的算符写作$\hat{A}$，当$\hat{A}$满足

$$\hat{A}(\psi_1 \pm \psi_2) = \hat{A}\psi_1 \pm \hat{A}\psi_2 \tag{1-15}$$

时，便称 $\hat{A}$为线性算符。当 $\hat{A}$满足

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_1 \mathrm{d}\tau = \int \psi_1 (\hat{A}\psi_1)^* \mathrm{d}\tau$$

或

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 \mathrm{d}\tau = \int \psi_2 (\hat{A}\psi_1)^* \mathrm{d}\tau \tag{1-16}$$

时，便称$\hat{A}$为自轭算符。量子力学中每个可观测力学量对应的算符都是线性自轭算符。

假定Ⅰ中指出波函数的形式一般为

$$\Psi = A\exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)]$$

对 x 微分后得

$$\partial\Psi/\partial x = A\exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)]\partial/\partial x[(i2\pi/h)(xp_x - Et)]$$
$$= (i2\pi/h)p_x\Psi$$

$$p_x\Psi = (-ih/2\pi)\partial/\partial x(\Psi)$$

因此，可见 p_x对应于$(-ih/2\pi)\partial/\partial x$，这一微分算符就是力学量 p_x 对应的算符

$$\hat{p}_x = (-ih/2\pi)\partial/\partial x = -i\hbar\partial/\partial x \tag{1-17}$$

其中 $\hbar = h/2\pi$。同理可得

$$\hat{p}_y = -i\hbar\partial/\partial y \tag{1-18}$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar\partial/\partial z \qquad (1\text{-}19)$$

有了这三个基本力学量算符，就可得到其它力学量算符了。

经典力学中的一般力学量都可表示成坐标和动量的函数 $A=A(q,p_q)$，其中 q 为坐标，可以是 x,y 或 z。但是测不准原理已指出微观体系的坐标和动量是不能同时准确确定的，因此，经典力学量不能表达微观体系的性质。要表达微观体系这个力学量的性质时，只需将经典力学量中的动量按式(1-17)、(1-18)和(1-19)变换，就得到相应的力学量算符 $\hat{A}=\hat{A}(q,-i\hbar\partial/\partial q)$。因此，常见的经典力学量和对应的算符如下

坐标 x，$\hat{x}=x$

动量的 x 轴分量 p_x，$\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

角动量的 z 轴分量 $M_z=xp_y-yp_x$，$\hat{M}_z=-i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$

动能 $T=p^2/2m$，$\hat{T}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

势能 $V(x,y,z)$，$\hat{V}=V(x,y,z)$

能量 $E=T+V$，$\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)$

式中势能 V 只是坐标的函数，所以其算符形式和 V 相同。其中 $\nabla^2=(\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2)$ 称为拉普拉斯(*Laplace*)算符。能量算符称哈密顿(*Hamilton*)算符，用 $\hat{H}$ 表示。

有了力学量算符，通过运算便可得到微观体系的各力学量的值。

1.2.3 假定Ⅲ——本征函数、本征值和本征方程

对于一个微观体系的某一力学量算符 $\hat{A}$ 作用于该体系某一状态的波函数 ψ 后，若等于一个常数 a 乘以 ψ，即

$$\hat{A}\psi=a\psi \qquad (1\text{-}20)$$

那么这个微观体系的力学量对于 ψ 描述的状态就有确定的数值 a，

a 称为算符 $\hat{A}$ 的本征值，ψ 称为算符 $\hat{A}$的属于本征值 a 的本征函数(或简单地称为 $\hat{A}$ 的本征函数)，ψ 所描述的状态称为 $\hat{A}$ 的本征态，式(1-20)称为 $\hat{A}$ 的本征方程。

这一假定把量子力学的数学表达式的计算值和实验测量值沟通了起来，当 ψ 是 $\hat{A}$ 的本征函数时，该力学量的实验测量值就对应了 $\hat{A}$ 的本征值 a。若要求某状态 ψ 的力学量 A 时，只需将力学量算符 $\hat{A}$ 作用于本征函数 ψ 上，就能得到 ψ状态下的力学量值a。例如已知氢原子 1s 轨道的波函数为 ψ_{1s}，用能量算符$\hat{H}$作用在 ψ_{1s} 上，就能得到氢原子 1s 轨道上电子的能量－13.6eV，这一数值和实验测量值是一致的。

一个保守体系中的能量 E 在经典力学中用哈密顿函数 H 表达，所以能量算符就是哈密顿算符 $\hat{H}$，哈密顿算符的本征方程就是薛定锷方程，本征值就是能量 E

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1-21}$$

这是量子力学中一个基本的方程，ψ 是定态波函数，所以本征态和本征值不随时间而变。

自轭算符有两条重要的性质。

(1) 自轭算符的本征值为实数

证明：

若 $\hat{A}$ 为自轭算符，则存在

$$\int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi(\hat{A}\psi)^* \mathrm{d}\tau = \int \psi(a\psi)^* \mathrm{d}\tau$$

$$= a^* \int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau$$

同时存在

$$\int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau = \int \psi^* (\hat{A}\psi) \mathrm{d}\tau = \int \psi^* (a\psi) \mathrm{d}\tau$$

$$= a\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau$$

所以存在 $$a^* = a$$

即 a 必为实数。

这一结果和本征值是实验测量值的物理意义是一致的，因为

实验的可测力学量一定为实数。

(2) 自轭算符的全体本征函数是相互正交的

正交是指$\int \psi_i^* \cdot \psi_j \mathrm{d}\tau = 0, (i \neq j)$，即不同本征函数的乘积在全空间内的积分为零。

证明：

若自轭算符 $\hat{A}$ 的本征函数为 $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \cdots \psi_i \cdots \psi_j \cdots$，其中$\hat{A}\psi^i = a_i\psi_i, \hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$，则有

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j \mathrm{d}\tau = \int \psi_i^* a_j \psi_j \mathrm{d}\tau = a_j \int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau$$

同时存在

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j \mathrm{d}\tau = \int \psi_j (\hat{A} \psi_i)^* \mathrm{d}\tau = a_i \int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau$$

所以得到

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau = 0$$

当 $a_i \neq a_j$时(ψ_i和ψ_j属于不同的本征值)

$$\int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau = 0 \qquad (1\text{-}22)$$

当 $a_i = a_j$时，也可以证明$\int \psi_i^* \cdot \psi_j \mathrm{d}\tau = 0$(较繁复)。

再结合波函数的归一化性质可得出，一个微观体系的自轭算符的全体本征函数可构成一个完备的正交归一化集合，可表示为

$$\int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \qquad (1\text{-}23)$$

1.2.4 假定Ⅳ——态的叠加原理

若 $\psi_1, \psi_2, \cdots \psi_n$为某一微观体系的可能状态，则由它们的线性组合所得 ψ 也是该体系的可能状态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i \qquad (1\text{-}24)$$

式中 c_i为任意常数。

例如原子中的电子可能以 s 轨道状态存在，也可能以 p 轨道状态存在，将 s 和 p 轨道的波函数线性组合，所得到的各种 s-p 杂化轨道也是该电子可能存在的状态。

组合系数 c_i的大小，决定了 ψ 的性质中 ψ_i的贡献大小。

电子在 $d\tau$ 内的几率为 $\psi^* \cdot \psi d\tau$，则在 $d\tau$ 内分布的电子对力学量 A 的平均值 $\langle a \rangle$ 的贡献为 $\psi^* \hat{A} \psi d\tau$，因此，整个空间内力学量 A 的平均值 $\langle a \rangle$ 为

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \tag{1-25}$$

若 ψ 尚未归一化，则

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \Big/ \int \psi^* \psi d\tau \tag{1-26}$$

分两种情况讨论

(1) 具有本征值的力学量平均值

若 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是 $\hat{A}$ 的本征函数，它们的本征值为 $a_1, a_2, \cdots, a_n$，体系处于状态 $\psi = \sum_i c_i \psi_i$ 时，且 ψ_i 和 ψ 都已归一化，则

$$\begin{aligned}\langle a \rangle &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int (\sum_i c_i^* \psi_i^*) \hat{A} (\sum_i c_i \psi_i) d\tau \\ &= \int (\sum_i c_i^* \psi_i^*)(\sum_i c_i \psi_i) a_i d\tau = \sum_i |c_i|^2 a_i \end{aligned} \tag{1-27}$$

可见 $|c_i|^2$ 代表了力学量平均值取各可能值 a_i 的概率。换言之，$|c_i^2|$ 代表了 a_i 对 $\langle a \rangle$ 的贡献大小。

(2) 不具本征值的力学量平均值

若状态 ψ 不是 $\hat{A}$ 的本征态时，$\hat{A}\psi \neq a\psi$，这时可用积分计算平均值

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

1.2.5 假定Ⅴ——保里(*Pauli*)原理

在同一原子轨道或分子轨道上，至多只能容纳两个自旋状态不同的电子。

这一假定在量子力学中表达为：对一个自旋量子数为半整数的粒子体系，它的完全波函数中交换任意两粒子的全部坐标时，其完全波函数必须是反对称的。这一说法又称为反对称原理。满足这一原理的粒子称为费米子。电子的自旋量子数为 1/2，所以满足反对称原理。

许多实验现象都证实了电子除了空间坐标变化的轨道运动以

外，还存在着一种空间坐标 x,y,z 不变的本征运动。1925年，乌仑贝克(G. Uhlenbeck)和哥希密特(S. Goudsmit)提出了电子自旋的假设，认为这种不依赖空间坐标的运动为自旋运动，可以用自旋坐标 ω 来表示。对一个有 n 个粒子的体系来说，其完全波函数为

$$\psi=\psi(x_1,y_1,z_1,\omega_1,\cdots,x_n,y_n,z_n,\omega_n)=\psi(q_1,\cdots,q_n)$$

其中 q_i 代表第 i 个粒子的四个坐标 (x_i,y_i,z_i,ω_i)。

由于电子的不可区分性，当交换体系中第 i 个和第 j 个粒子的全部坐标时，交换前后的状态的几率是相同的，即

$$|\psi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_n)|^2=|\psi(q_1,q_2,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_n)|^2$$

得

$$\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots)=\pm\psi(\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots) \qquad (1\text{-}28)$$

反对称原理要求电子体系波函数为反对称的，即

$$\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots)=-\psi(\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots) \qquad (1\text{-}29)$$

若体系中有两个电子(i 和 j)的四个坐标完全相同 $q_i=q_j$，即这两个电子同处一个轨道，具有相同的自旋状态时，则

$$\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_i,\cdots)=-\psi(\cdots,q_i,\cdots,q_i,\cdots)$$

移项并除 2，可得

$$\psi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_i,\cdots,q_n)=0$$

说明该体系在空间出现的几率密度为零。从这一结论可得出保里不相容原理——两自旋相同的电子不能同占一个轨道，以及保里排斥原理——多电子体系中自旋相同的电子尽可能远离。

对于光子、π 介子以及一些原子核，它们的自旋量子数为整数，这些粒子遵循对称原理，即存在对称的波函数，这些粒子称为玻色子。

量子力学的这些基本假定，已经过大量实验的检验，证明它是完全正确的，实际上它是大量实验结果总结归纳得出的。这些基本原理和方法将作为解决微观体系实际问题的手段。

1.3 量子力学简单体系及其应用

为了理解上述基本假定，掌握量子力学处理问题的方法，了解

量子力学的基本概念，首先讨论一些简单体系的处理方法，并用简单模型来近似地解释一些实际问题。

1.3.1 一维势箱中自由粒子的运动

一个具有质量为 m 的粒子，在一个长度为 l 的一维势箱中运动，在箱内粒子的势能为零(即自由粒子)，由于粒子不可能越出势箱，所以箱外粒子势能为无限大，这就是一维势箱中自由粒子的模型，如图 1-4 所示。

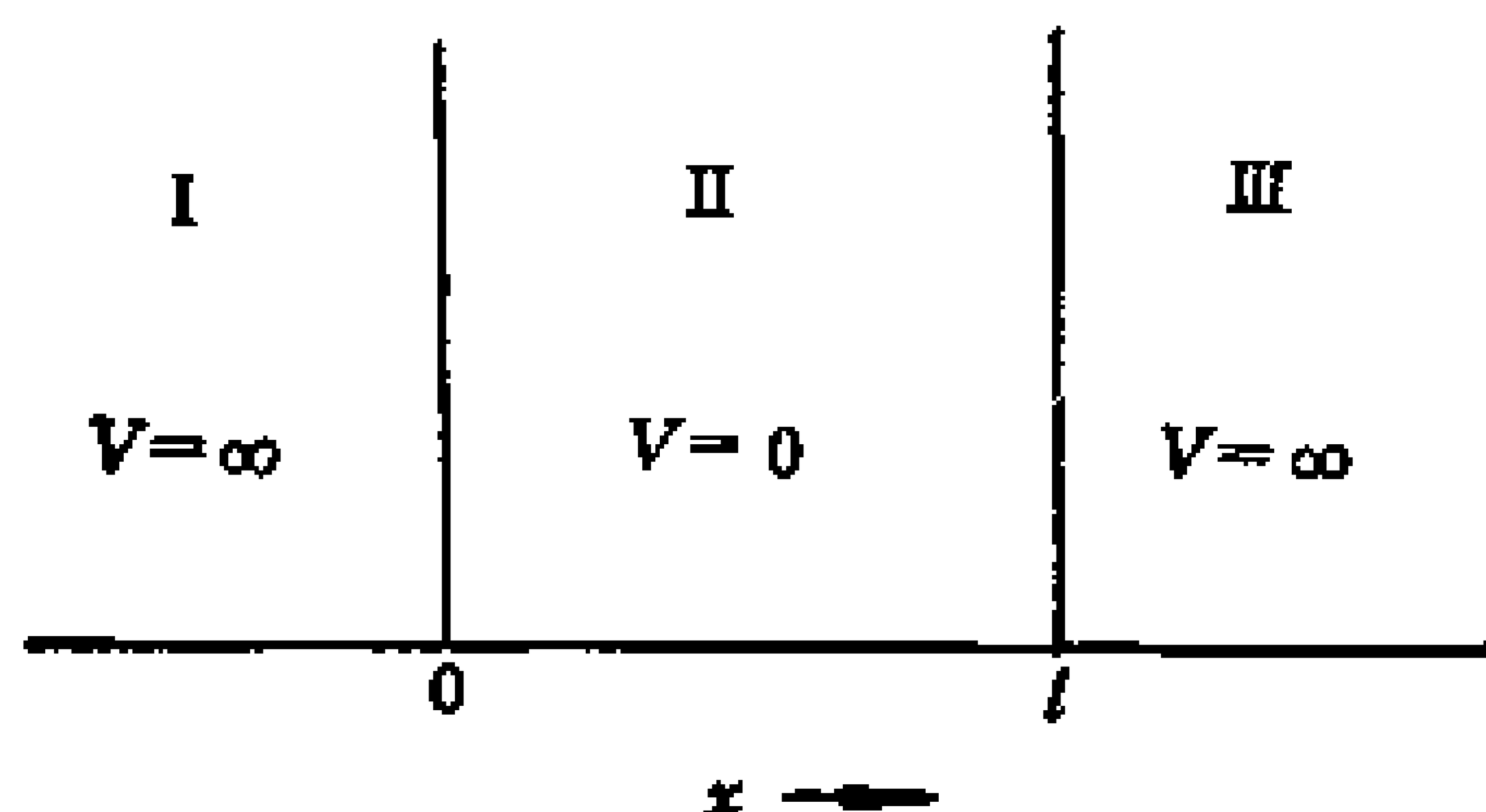


图 1-4 一维势箱中粒子的势能

由假定Ⅰ可知，要描述这个一维运动的微观粒子的运动状态，用 $\psi(x)$ 表示。已知该体系的哈密顿函数为

$$H=T+V=T=p_x^2/2m$$

这是由于粒子只出现在箱内，而箱内 $V=0$。根据假定Ⅱ，可以写出哈密顿算符 $\hat{H}=(-\hbar^2/2m)\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$，再根据假定Ⅲ的方法建立薛定锷方程 $\hat{H}\psi(x)=E\psi(x)$，经整理得

$$\mathrm{d}^2\psi/\mathrm{d}x^2+8\pi^2mE\psi/h^2=0 \tag{1-30}$$

然后通过解方程求得波函数 $\psi(x)$和能量 E，并进一步分析该粒子的运动行为。

该方程是一个二阶齐次的常微分方程，其实数通解为

$$\psi(x)=c_1\cos(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}x+c_2\sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}x \tag{1-31}$$

由于波函数具有连续和单值的性质。因此，当 $x=0$ 和 l 时，ψ 应为 0，即 $\psi(0)=c_1\cos(0)+c_2\sin(0)=0$，所以$c_1=0$，而 $\psi(l)=c_2\sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l=0$ 中 c_2不能再为 0(否则 $\psi(x)=0$)，可以得

到$(8\pi^2 mE/h^2)^{1/2}l=n\pi$，整理后得

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2} \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{1-32}$$

其中 n 为量子数，E_n下标的含意是指能量由量子数 n 决定。此时波函数为

$$\psi(x)=c_2\sin(n\pi x/l)$$

其中 c_2值可由归一化条件$\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau=1$ 求出。由于该粒子只出现在 0 到 l 之间，所以归一化条件为

$$\int_0^l|\psi|^2\mathrm{d}\tau=c_2^2\int_0^l\sin^2(n\pi x/l)\mathrm{d}x=c_2^2\cdot l/2=1$$

得到
$$c_2=(2/l)^{1/2}$$

波函数为

$$\psi_n(x)=(2/l)^{1/2}\sin(n\pi x/l) \tag{1-33}$$

这样，通过解方程便得到箱中粒子运动的各个可能态，以及对应各状态所具有的能量值。下面通过这一结果的讨论，来进一步了解量子力学的一些基本概念。

(1) 具有多种运动状态

箱中粒子的运动具有多种运动状态，它们的波函数和相应的能量分别为

$$\begin{aligned}
&\psi_1=(2/l)^{1/2}\sin(\pi x/l), && E_1=h^2/8ml^2\\
&\psi_2=(2/l)^{1/2}\sin(2\pi x/l), && E_2=4h^2/8ml^2\\
&\psi_3=(2/l)^{1/2}\sin(3\pi x/l), && E_3=9h^2/8ml^2\\
&\cdots\cdots && \cdots\cdots
\end{aligned}$$

各状态也具有不同的几率密度分布情况，请看图 1-5。能量最低的状态称为基态，然后是第一、二…激发态。

(2) 能量量子化

由于式(1-32)中量子数 n 取值的整数性，决定了体系能量的不连续性，这就是能量的量子化。粒子的势能为零，动能是非负值的，所以能量是大于零的。

(3) 存在零点能

箱中粒子能量不为零，至少为 $h^2/8ml^2$，这个基态能量称为零

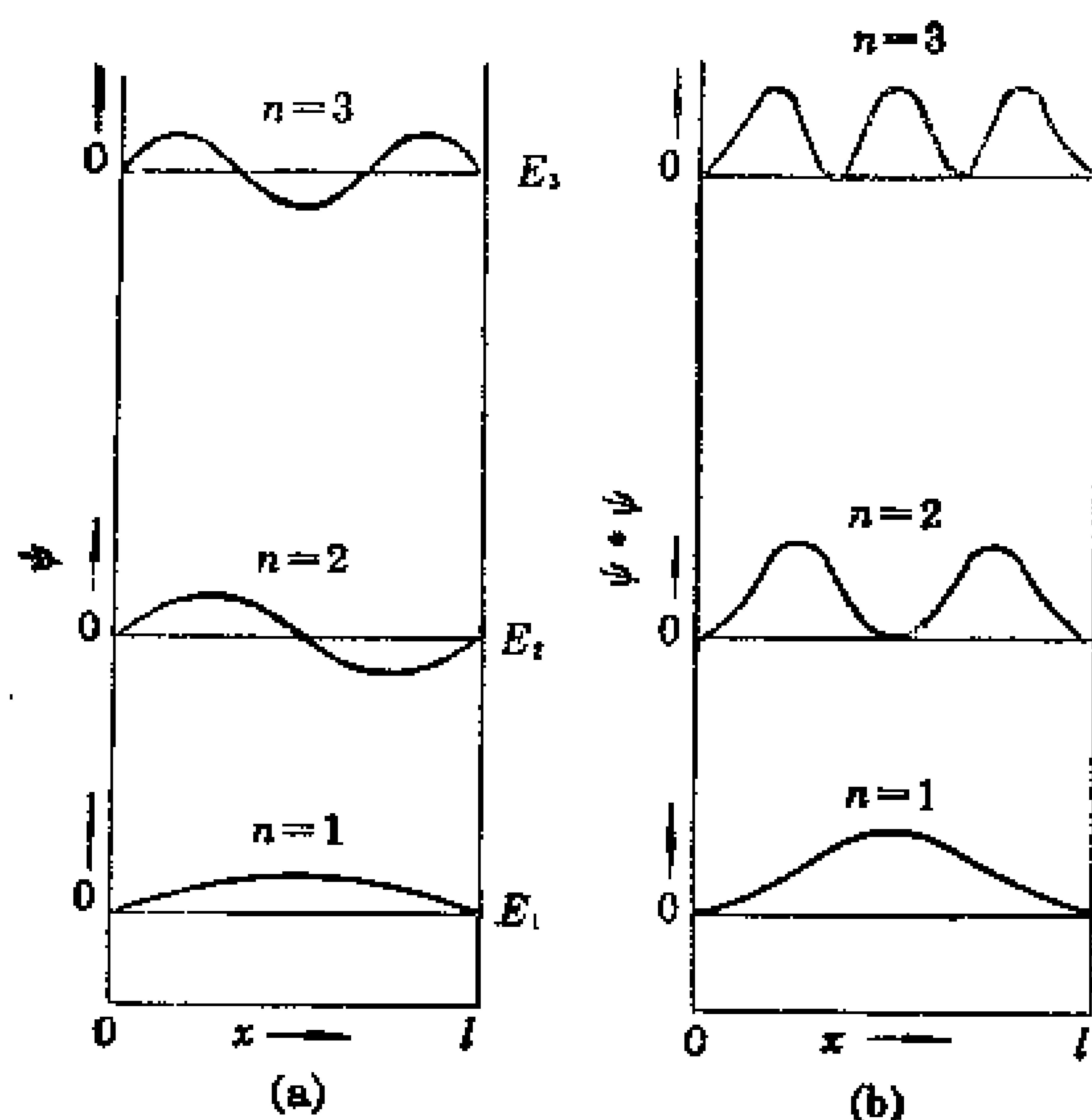


图 1-5 丁二烯分子中 π 电子的能级

点能。既使体系达到绝对零度，这个能量仍然存在，这是经典力学无法解释的又一个特征。

（4）具有波性

箱中粒子运动没有确定的轨迹，呈现波性，粒子在箱中各处的几率密度是不均匀的，不同状态的几率密度分布也是不同的，这就说明粒子的运动具有波的性质。

（5）存在节点

由于波性的存在，ψ 可以为正值，可以为负值，也可以为零。$\psi=0$ 的点称为节点，节点数为 $n-1$，各状态随着能量的增加，节点数增加。

通过上述讨论，得到这五点特性，是经典物理学不能解释的现象，统称为量子效应。量子效应是所有微观粒子受一定势能场束缚时的共同特征。当质量 m 不断增大，粒子受束缚范围 l 不断增大时，量子效应也会消失，体系变为宏观体系。

得到体系的波函数 ψ 后，由于 ψ 为状态函数，那么 ψ 描述的

状态便被确定了，根据假定Ⅲ和Ⅳ中的讨论，可以进一步确定各态的各种物理量：

箱中粒子的位置

已知 $\hat{x}=x$，而 $\hat{x}\psi_n \neq c\psi_n$，因此，$\hat{x}$ 无本征值，只能求坐标的平均值

$$\langle x\rangle=\int_0^l \psi_n^* x \psi_n \mathrm{d}x=(2/l)\int_0^l x\sin^2(n\pi x/l)\mathrm{d}x=l/2$$

说明粒子平均位置在势箱中间。

粒子的动量 p_x

动量算符 $\hat{p}_x=-i\hbar\mathrm{d}/\mathrm{d}x$，且 $\hat{p}_x\psi_n \neq c\psi_n$，因此，$\psi_n$ 不是 $\hat{p}_x$ 的本征函数，$\hat{p}_x$ 无本征值，只能求其平均值

$$\langle p_x\rangle=\int_0^l \psi_n^* \hat{p}_x \psi_n \mathrm{d}x=-(2/l)\int_0^l \sin(n\pi x/l) i\hbar \mathrm{d}/\mathrm{d}x[\sin(n\pi x/l)]\mathrm{d}x$$
$$=0$$

说明箱中粒子正、逆向运动相等，其平均动量为零。

粒子的动量平方 p_x^2

$\hat{p}_x^2=-\hbar^2\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$，它具有本征值

$$\hat{p}_x^2\psi_n=-\hbar^2\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2[(2/l)\sin(n\pi x/l)]=(n^2h^2/4l^2)\psi_n$$

所以 $p_x^2=n^2h^2/4l^2$。因为箱中粒子能量为动能

$$E_n=p_x^2/2m=n^2h^2/8ml^2$$

这和计算结果是一致的。

1.3.2 三维势箱中自由粒子的运动

这是一个在边长为 a(x 方向)、b(y 方向)和 c(z 方向)的方箱中运动的自由粒子，和一维势箱讨论类似。体系 $\hat{H}=-\hbar^2/2m(\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2)$，波函数 $\psi=\psi(x,y,z)$，方程为

$$(\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2)\psi+(2mE/\hbar^2)\cdot\psi=0 \quad (1\text{-}34)$$

这是一个含三个变量的偏微分方程，可以用分离变量法求解。

令：$\psi(x,y,z)=\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$，代入方程后，方程两边同乘 $1/[\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)]$，再将含 x 部分移至方程的一边，其它的在另一边，可得

$$-[1/\psi_x(x)]\partial^2/\partial x^2[\psi_x(x)]=[1/\psi_y(y)]\partial^2/\partial y^2[\psi_y(y)]$$

$$+[1/\psi_z(z)]\partial^2/\partial z^2[\psi_z(z)]+2mE/\hbar^2 \quad (1\text{-}35)$$

式(1-35)等号两边的变量不同，要使等式成立，必须使等式两边同时等于一个同样的常数，并令这个常数为 $2mE_x/\hbar^2$，得到

$$\partial^2/\partial x^2[\psi_x(x)]+2mE_x\psi_x(x)/\hbar^2=0 \quad (1\text{-}36)$$

及

$$[1/\psi_y(y)]\partial^2/\partial y^2[\psi_y(y)]+[1/\psi_z(z)]\partial^2/\partial z^2[\psi_z(z)]$$
$$+2m(E-E_x)/\hbar^2=0 \quad (1\text{-}37)$$

同上方法，将式(1-37)中只含 y 部分移至等号另一边，此时，方程右边与 y 有关，方程左边只与 z 有关，要使等式成立，必须两边同为一常数，并令这个常数为 $2mE_y/\hbar^2$，得

$$\partial^2/\partial y^2[\psi_y(y)]+2mE_y\psi_y(y)/\hbar^2=0 \quad (1\text{-}38)$$

$$\partial^2/\partial z^2[\psi_z(z)]+2m(E-E_x-E_y)\psi_z(z)/\hbar^2=0 \quad (1\text{-}39)$$

其中 $E-E_x-E_y=E_z$，方程(1-36)、(1-38)和(1-39)与一维势箱模型的方程(1-30)型式一样，解的结果也类似。所得结果为

$$E_{n_x,n_y,n_z}=(h^2/8m)[(n_x/a)^2+(n_y/b)^2+(n_z/c)^2] \quad (1\text{-}40)$$

$$\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)=(8/abc)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c} \quad (1\text{-}41)$$

式中 n_x、n_y、n_z分别可取值为 1,2,3,…。

对一个 $a=b=c$ 的正方形势箱来说，其中的自由粒子运动便出现简并态的情况。

1.3.3 一维简谐振子模型

由一个无质量弹簧连接的两质点，质量分别为 m_1和 m_2，两质点间距为 r，质点 1 距质量中心的距离为 r_1，质点 2 距质量中心的距离为 r_2，因此存在

$$r_1+r_2=r,\quad r_1m_1=r_2m_2$$

由此可得

$$r_1=[m_2/(m_1+m_2)]r,\quad r_2=[m_1/(m_1+m_2)]r$$

$$\mathrm{d}r_1/\mathrm{d}t=[m_2/(m_1+m_2)]\mathrm{d}r/\mathrm{d}t,\mathrm{d}r_2/\mathrm{d}t=[m_1/(m_1+m_2)]\mathrm{d}r/\mathrm{d}t$$

令 r_e为两质点间平衡间距，x 为偏离平衡间距的位移，则上两式为

$$dr_1/dt=[m_2/(m_1+m_2)]dx/dt, dr_2/dt=[m_1/(m_1+m_2)]dx/dt$$

该振子在振动时的动能 T 为两质点动能之和

$$T=T_1+T_2=\frac{1}{2}m_1(dr_1/dt)^2+\frac{1}{2}m_2(dr_2/dt)^2$$

$$=\frac{1}{2}[m_1m_2/(m_1+m_2)](dx/dt)^2$$

令 $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$，称为折合质量，则动能为

$$T=\frac{1}{2}\mu(dx/dt)^2=\frac{1}{2\mu}p_x^2 \tag{1-42}$$

由此可见，振子相当于一个质量为 μ 的质点对距离为 r 的一个固定点做振动。这种振动的势能由虎克定律决定

$$V=\frac{1}{2}kx^2 \tag{1-43}$$

其中 k 为弹簧的力常数，可以表达为

$$k=4\pi^2\mu\nu_e^2, \quad \nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu}$$

其中ν_e称为基本振动频率。

一维简谐振子的经典振动能为

$$E=T+V=p_x^2/2\mu+2\pi^2\mu\nu_e^2x^2 \tag{1-44}$$

哈密顿算符为

$$\hat{H}=-(\hbar^2/2\mu)d^2/dx^2+2\pi^2\mu\nu_e^2x^2 \tag{1-45}$$

ψ_v为振动波函数，一维简谐振子的薛定锷方程为

$$[-(\hbar^2/2\mu)d^2/dx^2+2\pi^2\mu\nu_e^2x^2]\psi_v=E_v\psi_v \tag{1-46}$$

这方程的解为

$$\psi_v=(4\pi\mu\nu_e/h)^{1/4}(1/2^v\cdot v!)^{1/2}\exp(-2\pi^2\mu\nu_e x^2/h)\cdot H_v \tag{1-47}$$

$$H_v=(-1)^v\exp(x^2)d^v/dx^v\exp(-x^2) \tag{1-48}$$

$$E_v=(v+\frac{1}{2})h\nu_e, \quad v=0,1,2,\cdots \tag{1-49}$$

v 称为振动量子数。

由一维简谐振子解的结果，经过分析同样存在微观的量子效应，这就证实了量子效应是一切微观体系的共同特征。

1.3.4 简单模型的近似应用

在许多实际的体系中，讨论物质的结构和性能，常常可以近似地应用一些量子力学的简单模型，所得结果完全可以定性的甚至半定量的说明问题。

例 1 丁二烯分子中 π 电子的离域效应

丁二烯分子中四个碳原子上共有四个 π 电子，其分子结构式有两种可能，如图 1-6 所示，(a)表示两个电子在第一、第二个碳原子间运动，另两个电子在第三、第四个碳原子之间运动，称为定域分子轨道；(b)表示四个电子同时运动于四个碳原子之间，称为离域分子轨道，形成Π_4^4离域 π 键。设相邻碳原子间距为 l，体系近似采用一维势箱模型处理，处理中要考虑保里原理，每个轨道排两个电子，计算如下

(a) $E_{(a)}=2\times2\times h^2/8ml^2=4E_1$

(b) $E_{(b)}=2h^2/8m(3l)^2+2\times2^2h^2/8m(3l)^2$

$=(10/9)E_1$

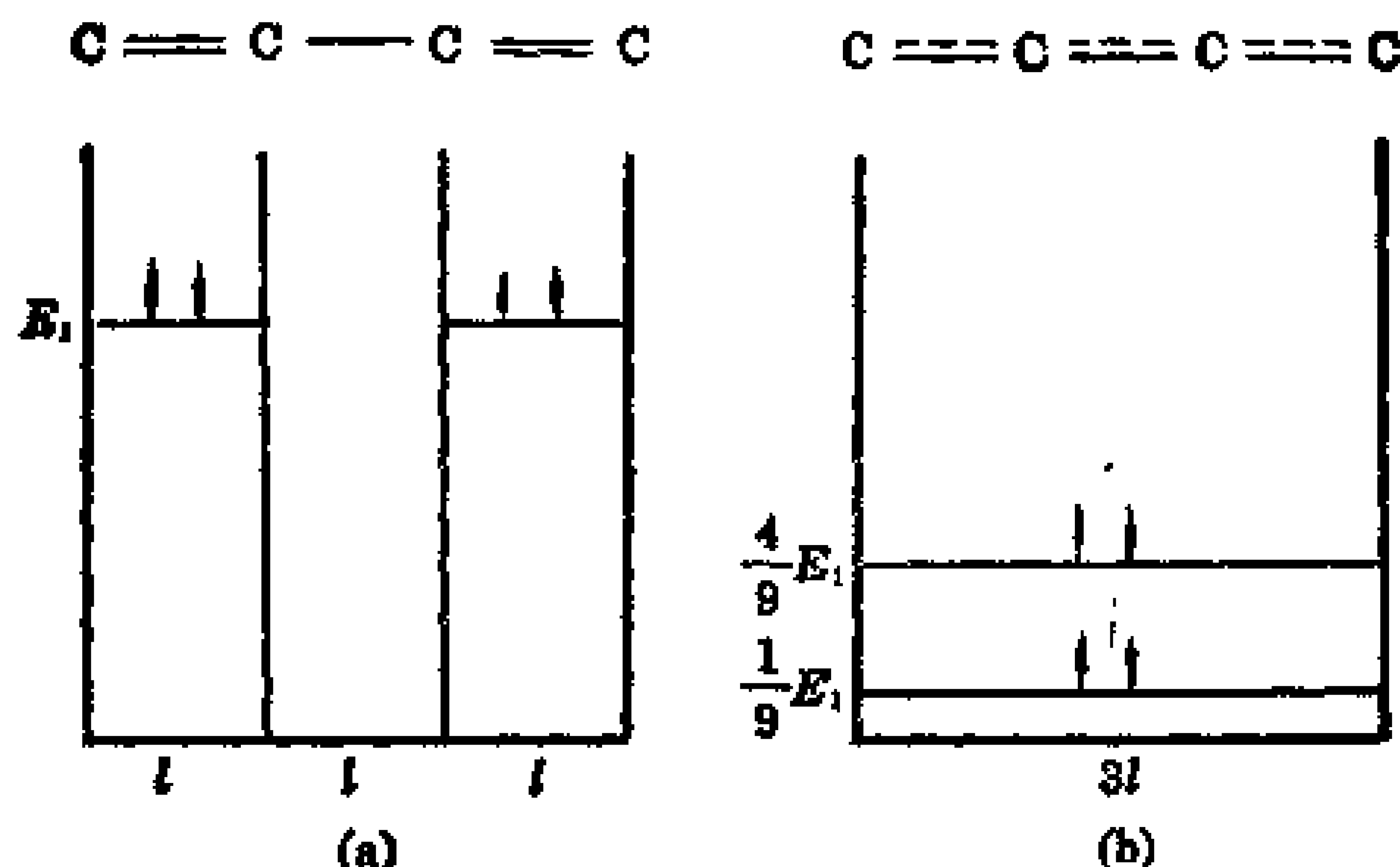
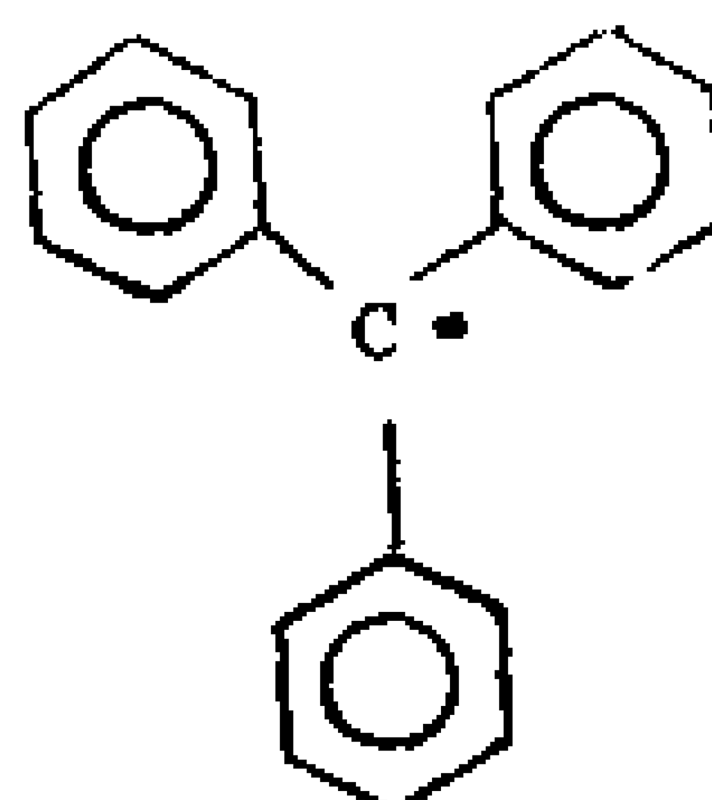


图 1-6 一维箱中粒子的能级 E，波函数 ψ 及几率密度 $\psi^*\psi$

由计算可见定域结构(a)的四个电子的总能量是离域结构(b)的总能量的 3.6 倍。显然，离域结构能量低，更趋于稳定。可以推广发现，电子运动范围越大，体系能量越低，分子越稳定，所以

一般离域越大的分子稳定性也越大。例如



是游离基分子，但是，由于Π_{19}^{19}大π键的生成，使之完全失去了游离基的活性。

例 2　花菁染料的吸收光谱

花菁染料分子是一价正离子$R_2\ddot{N}—(CH=CH—)_nCH=\overset{+}{N}R_2$，分子中共有$2n+4$个π电子，离域生成一维直链大π键。基态时，每两个电子占据一个轨道，共占据$n+2$个轨道。当分子吸收了一定波长的光时，能量最高的第$n+2$个轨道上的一个电子便跃迁到上一个轨道上，即第$n+3$个轨道上，这一跃迁所吸收的能量为ΔE，对应的光频率为$\nu=\Delta E/h$，波长为$\lambda=c/\nu=hc/\Delta E$。

若此时电子能量采用一维势箱中自由粒子的模型，则

$$\lambda=hc/\{(h^2/8ml^2)[(n+3)^2-(n+2)^2]\}=8ml^2c/[h(2n+5)]$$

由已知的分子，实验中得到的l值(分子共轭链长)代入此式，所得结果和光谱数据符合得很好。

直链共轭烯烃应用一维势箱模型是比较合理的，结果也是令人满意的。除此以外，用平面环形势箱的模型处理苯分子离域π键的性质，用三维势箱模型处理理想气体运动情况，用一维简谐振子模型讨论双原子分子的振动光谱等，都能得到有用的结论。应用量子力学的基本原理和方法，讨论物质结构与性能的关系，这才是学习结构化学的目的。

习 题 一

1. 若电子的波长为10^{-10}m，计算电子的动能(用 J 表示)。
2. 计算下述粒子的德布罗依波的波长：

(a) 质量为 10^{-10}kg，运动速度为 0.01m·s^{-1}的尘埃。

(b) 动能为 0.1eV 的自由电子。

(c) 动能为 300eV 的自由电子。

3. 子弹(重 0.01kg 速度 1000m·s^{-1})、在分子中的电子(速度 1000m·s^{-1})，它们的速度不确定度均为速度的10%．在确定这些质点的位置时，测不准关系是否有实际意义？

4. 在 1 万伏高压的电场中加速的电子，能否用光学光栅(周期为10^{-6}m)观察到电子的衍射效应？

5. 下列哪些函数是算符 d^2/dx^2的本征函数。若是，则求出本征值。

$$e^x,\ \sin x,\ 2\cos x,\ x^3,\ \sin x+\cos x$$

6. 已知函数$\psi=xe^{-\alpha x^2}$是算符$[d^2/dx^2-4a^2x^2]$的本征函数，求本征值。

7. 试求能使 $e^{-\alpha x^2}$为算符$[d^2/dx^2-Bx^2]$的本征函数的 α 值。并求本征值。(B 为已知常数)

8. 已知算符 $\hat{A}$ 的属于本征值 λ 的两个本征函数ϕ_1和ϕ_2是归一化的，但未正交。

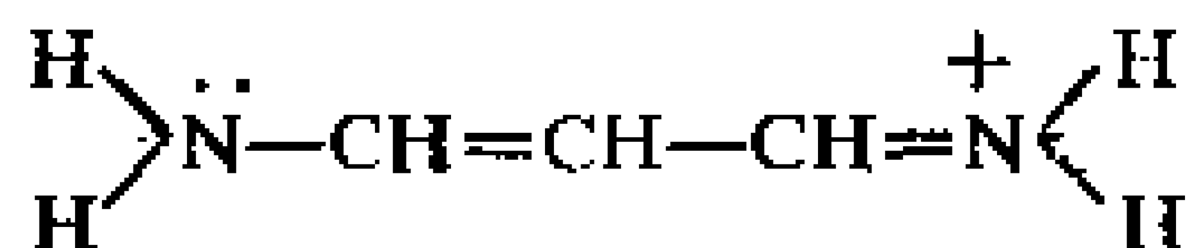
(a) 证明这两个本征函数的线性组合仍是 $\hat{A}$ 的属于 λ 的本征函数。

(b) 根据态的叠加原理，构造两个相互正交的本征函数。

9. 求一维势箱中自由粒子在ψ_1和ψ_2状态时，在箱中 $0.49l$ 到 $0.51l$ 范围内，粒子出现的几率。并与图 1-5 比较，讨论结果是否合理。

10. 证明一维势箱中运动的自由粒子的任意两个本征函数间都是相互正交的。

11. 在下面的离子中运动的 π 电子，可用一维势箱近似表示其运动状态



若势箱长为 0.8nm 试求该分子由基态跃迁到第一激发态的吸收光波长 λ(实验值为 309nm)。

12. 一个在二维平面势箱中运动的自由粒子(图 1-7)。

(a) 求能量。

(b) 求归一化波函数。

(c) 当 $l_1=l_2$时，前四个能级的状态的简并度分别为多少？

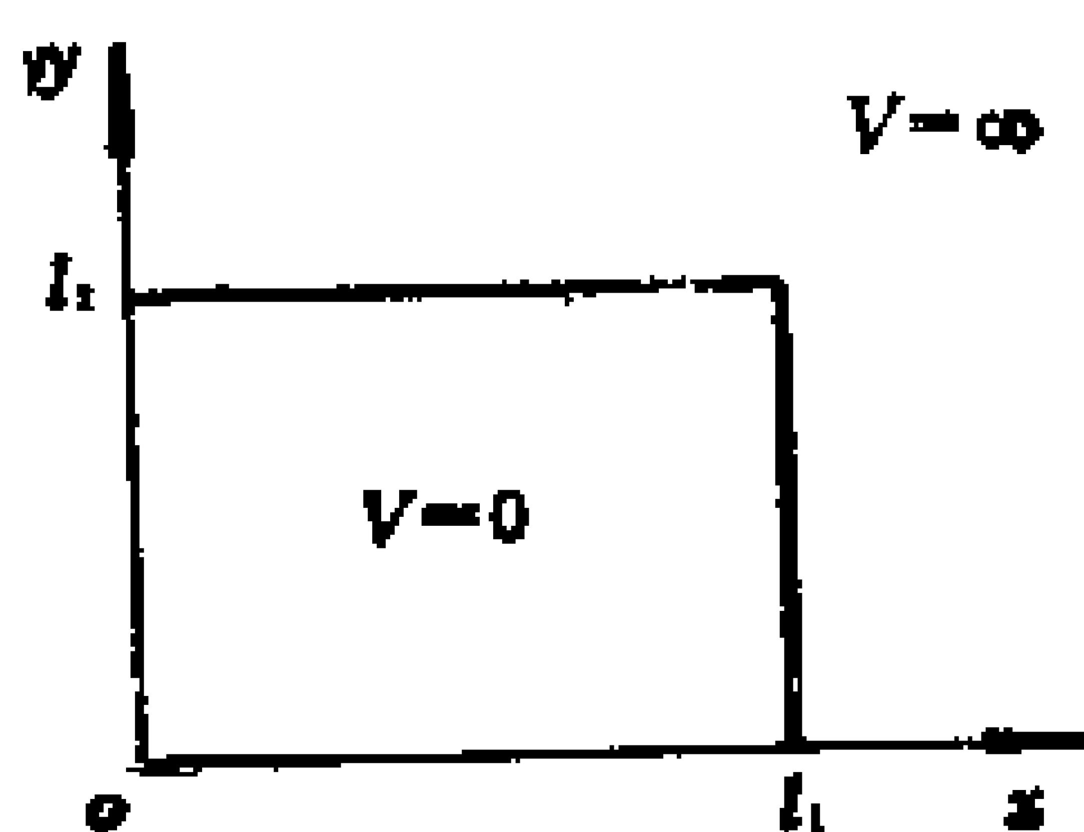


图 1-7

2 原子结构

量子力学的创立，为人们了解原子、分子等微观体系提供了有力工具。单电子体系的量子力学处理方法是多电子体系讨论的基础。

2.1 单电子原子的薛定锷方程及其解

2.1.1 单电子原子的薛定锷方程

氢原子及核外只有一个电子的离子就称为单电子原子，它们的核电荷数为 Z，电子和核是绕其质量中心运动的。将质量中心放在坐标系原点上，用折合质量

$$\mu = m_e m_n/(m_e + m_n)$$

代替电子质量时，就相当于一个质量为 μ 的电子绕核在运动，核是不动的，处在坐标系原点。上式中 m_e为电子质量，m_n为原子核的质量，由于 $m_n \gg m_e$，所以，有时用 m_e代替 μ，误差非常小。有了这样一个单电子原子的模型，就可以利用量子力学的基本假定来建立薛定锷方程了。

电子的运动可以用波函数 $\psi(x,y,z)$表示，电子的动能为 $T=(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m$，电子的势能为核对它产生的库仑力作用的势能

$$V = -Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r \tag{2-1}$$

其中 ε_0为真空介电常数，r 是电子离核的距离。因此，体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -(h^2/8\pi^2\mu)\nabla^2 - Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r \tag{2-2}$$

单电子原子的薛定锷方程为

$$[-(h^2/8\pi\mu)\nabla^2 - Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r]\psi = E\psi \tag{2-3}$$

电子绕核运动时，用球坐标表示电子坐标要比直角坐标方便得多，所以，先将直角坐标变量 x,y,z 变换成球坐标变量 r,θ,ϕ，由图 2-1 可见它们的关系

$$x=r\sin\theta\cos\phi$$

$$y=r\sin\theta\sin\phi$$

$$z=r\cos\theta$$

$$r^2=x^2+y^2+z^2$$

$$\cos\theta=z/(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$$

$$\tan\phi=y/x$$

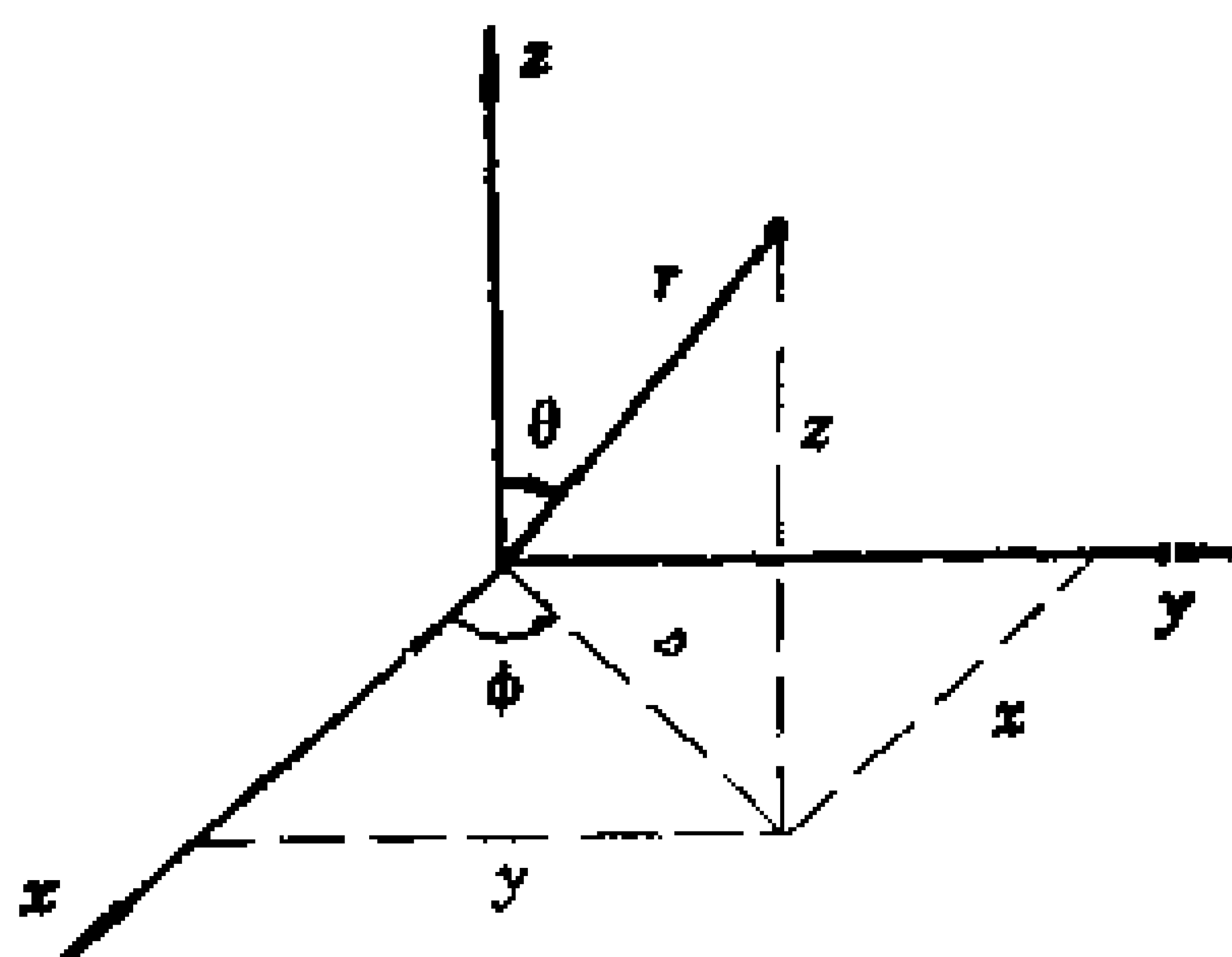


图 2-1 直角坐标与极坐标的关系

按偏微分关系，有

$$\partial/\partial x=(\partial r/\partial x)\partial/\partial r+(\partial\theta/\partial x)\partial/\partial\theta+(\partial\phi/\partial x)\partial/\partial\phi \tag{2-4}$$

再按两组坐标关系求出

$$\partial r/\partial x=\sin\theta\cos\phi$$

$$\partial\theta/\partial x=\cos\theta\cos\phi/r$$

$$\partial\phi/\partial x=-\sin\phi/r\sin\theta$$

代入式(2-4)，得

$$\partial/\partial x=(\sin\theta\cos\phi)\partial/\partial r+(\cos\theta\cos\phi/r)\partial/\partial\theta-(\sin\phi/r\sin\theta)\partial/\partial\phi \tag{2-5}$$

类似可得

$$\partial/\partial y=(\sin\theta\sin\phi)\partial/\partial r+(\cos\theta\sin\phi/r)\partial/\partial\theta+(\cos\phi/r\sin\theta)\partial/\partial\phi \tag{2-6}$$

$$\partial/\partial z=(\cos\theta)\partial/\partial r-(\sin\theta/r)\partial/\partial\theta \tag{2-7}$$

将式(2-5)，(2-6)和(2-7)代入各算符中，可得相应算符在球坐标系中的表示

$$\nabla^2=(1/r)\partial/\partial r(r^2\partial/\partial r)+(1/r^2\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial/\partial\theta)+(1/r^2\sin^2\theta)\partial^2/\partial\phi^2 \tag{2-8}$$

$$\hat{M}_z=-i\hbar\partial/\partial\phi \tag{2-9}$$

$$\hat{M}^2=-\hbar^2[(1/\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial/\partial\theta)+(1/\sin^2\theta)\partial^2/\partial\phi^2] \tag{2-10}$$

将式(2-8)代入式(2-3)后，方程为

$$[(1/r^2)\partial/\partial r(r^2\partial/\partial r)+(1/r^2\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial/\partial\theta)+(1/r^2\sin^2\theta)\partial^2/\partial\phi^2]\psi(r,\theta,\phi)+(2\mu/\hbar^2)(E+Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)\times\psi(r,\theta,\phi)=0 \tag{2-11}$$

此方程就是用球坐标表示的单电子原子的定态薛定锷方程，式中 ψ 的变量为球坐标变量 r,θ,ϕ。要解这个含三个变量的偏微分方程，通常用分离变量法求解，即先将这个方程变化为三个只含一个变量的方程，再分别求解。

2.1.2 方程的求解

运用分离变量法时，令 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$代入式(2-11)，并且方程两边同乘 $r^2\sin^2\theta/\psi$，然后将不含 ϕ 的部分移至等号右边，得

$$(1/\Phi)\partial^2\Phi/\partial\phi^2=-(\sin^2\theta/R)\partial/\partial r(r^2\partial R/\partial r)-(\sin\theta/\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial\Theta/\partial\theta)-(2\mu/\hbar^2)\sin^2\theta r^2(E+Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r) \tag{2-12}$$

此式左边只与 ϕ 有关，右边只与 θ 和 r 有关，要使等式成立，必须两边相等，等于同一常数，令这个常数为 $-m^2$，得到

$$d^2\Phi/d\phi^2=-m^2\Phi \tag{2-13}$$

和

$$-(1/\Theta\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial\Theta/\partial\theta)+m^2/\sin^2\theta=(1/R)\partial/\partial r(r^2\partial R/\partial r)+(2\mu r^2/\hbar^2)(E+Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r) \tag{2-14}$$

式(2-14)中左边只含变量 θ，右边只含变量 r，要使等式成立，可令两边都等于常数 k，得

$$-(1/\sin\theta)d/d\theta(\sin\theta d\Theta/d\theta)+m^2\Theta/\sin^2\theta=k\cdot\Theta \tag{2-15}$$

$$(1/r^2)d/dr(r^2dR/dr)+(2\mu/\hbar^2)(E+Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)=k\cdot R/r^2 \tag{2-16}$$

式(2-13)，(2-15)和(2-16)分别称 Φ 方程、Θ 方程和 R 方程。这三个方程的解就是波函数 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$，解方程中还可以得到体系的能量 E 和有关的量子数。

(1) Φ 方程的解

$$d^2\Phi/d\phi^2+m\Phi=0$$

是一个常系数二阶线性齐次方程，它的一般解是复数形式的

$$\Phi_m = A\exp(im\phi), \tag{2-17}$$

由归一化条件，可求出常数 A 的值。

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m\mathrm{d}\phi = A^2\int_0^{2\pi}\exp(-im\phi)\exp(im\phi)\mathrm{d}\phi = A^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi = 1$$

$$A = 1/(2\pi)^{1/2}$$

$$\Phi_m = (1/2\pi)^{1/2}\exp(im\phi) \tag{2-18}$$

Φ_m应该是单值函数，所以Φ_m是一个周期为 2π 的周期性函数，即

$$\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi+2\pi) = \Phi_m(\phi+4\pi) = \cdots$$

$$\exp(im\phi) = \exp[im(\phi+2\pi)] = \exp[im(\phi+4\pi)] = \cdots$$

得

$$\exp(im2\pi) = \exp(im4\pi) = \cdots = 1$$

因此，得

$$m = 0、\pm1、\pm2、\cdots \tag{2-19}$$

m 取值是一组整数，称为磁量子数。

由于波函数和电子云需要作图(实空间内展开成图形)，所以复数解不方便，必须同时求出波函数 Φ_m的实数解。根据状态叠加原理，两个复数特解的线性组合，仍然是Φ方程的解，因此，利用欧拉(*Euler*)公式可得

$$\begin{aligned}\Phi_{\pm|m|} &= C(\Phi_{|m|}+\Phi_{-|m|}) = C\cdot 1/(2\pi)^{1/2}\cdot[\exp(i|m|\phi)\\&\quad+\exp(-i|m|\phi)]\\&= C/(2\pi)^{1/2}[\cos|m|\phi+i\sin|m|\phi+\cos|m|\phi-i\sin|m|\phi)\\&= C/(2\pi)^{1/2}\cdot 2\cos|m|\phi\end{aligned}$$

由归一化条件，可求得 $C=(1/2)^{1/2}$，

$$\begin{aligned}\Phi'_{\pm|m|} &= D(\Phi_{|m|}-\Phi_{-|m|}) = D/(2\pi)^{1/2}[\exp(i|m|\phi)\\&\quad-\exp(-i|m|\phi)]\\&= D/(2\pi)^{1/2}(\cos|m|\phi+i\sin|m|\phi-\cos|m|\phi+i\sin|m|\phi)\\&= i2D/(2\pi)^{1/2}\cdot\sin|m|\phi\end{aligned}$$

由归一化条件，可求得 $D=1/(i\cdot 2^{1/2})$。因此，得两个独立的实数特解

$$\Phi_{\pm|m|} = 1/\pi^{1/2}\cdot\cos|m|\phi \tag{2-20}$$

$$\Phi'_{\pm|m|}=1/\pi^{1/2}\cdot\sin|m|\phi \qquad (2\text{-}21)$$

值得注意的是，复数解是角动量在 Z 方向分量算符 $\hat{M}_z$的本征函数，可通过复数解求得本征值 M_z。但是，实数解却不是 $\hat{M}_z$ 算符的本征函数，不能用以求本征值 M_z，它是因对波函数和电子云作图的需要而导出的。

(2) Θ 方程的解

$$(1/\sin\theta)\mathrm{d}/\mathrm{d}\theta(\sin\theta\mathrm{d}\Theta/\mathrm{d}\theta)+(k-m^2/\sin^2\theta)\Theta=0$$

是一个变系数微分方程，称为联属勒让德(*Legendre*)方程，该方程需要用级数求解法解出，在解方程的过程中得到

$$k=l(l+1),l\geqslant|m|,l=0,1,2,\cdots\cdots \qquad (2\text{-}22)$$

其中 l 取值是一组正整数，称为角量子数。同时可见，磁量子数 m 的取值不能超过 $\pm l$。方程的解是一个联属勒让德函数或称联属勒让德多项式

$$\Theta_{l,m}=BP_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$P_l^{|m|}=(1-\cos^2\theta)^{|m|/2}/(2^l\cdot l!)\cdot\mathrm{d}^{l+|m|}(\cos^2\theta-1)/\mathrm{d}\cos^{l+|m|}\theta$$

$$B=[(2l+1)/2\cdot(l-|m|)!/(l+|m|)!]^{1/2} \qquad (2\text{-}23)$$

(3) R 方程的解

$$(1/R)\mathrm{d}/\mathrm{d}r(r^2\mathrm{d}R/\mathrm{d}r)+(2\mu/\hbar^2)(E+Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)r^2-l(l-1)=0$$

也是一个变系数微分方程，称为联属拉盖尔(*Laguerre*)方程，同样需要用级数求解法解出，在解的过程中不仅得到体系的能量 E，也得到第三个量子数 n，它们的表达和取值为

$$E_n=-\mu e^2Z^2/8\varepsilon_0^2h^2n^2\ (\mathrm{J})$$

$$=-13.6Z^2/n^2\ (\mathrm{eV}) \qquad (2\text{-}24)$$

$$n\geqslant l+1,\ n=1,2,3,\cdots \qquad (2\text{-}25)$$

n 取值是一组非零的正整数，称为主量子数。它决定了体系的能量值。同时可见，角量子数 l 的取值最大为 $n-1$。方程的解是一个联属拉盖尔函数或称联属拉盖尔多项式

$$R_{n,l}=B'L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/na_0)\cdot(2Zr/na_0)^l\exp(-Zr/na_0)$$

$$L_{n+l}^{2l+1}=\mathrm{d}^{2l+1}\{\exp(r)\mathrm{d}^{n+l}[\exp(r)\cdot r^{n+l}]\}/\mathrm{d}r^{2l+1}$$

$$B'=\{(n-l-1)!/2n[(n+l)!]^3\cdot(2Z/na_0)^3\}^{1/2} \qquad (2\text{-}26)$$

或

$$R_{n,l}=[c_1+c_2r/a_0+\cdots+c_nr^{n-l-1}/a_0](r^l/a_0)\exp(-Zr/na_0) \tag{2-27}$$

通过上述三个方程的解(Θ 方程和 R 方程求解比较复杂，可参考有关量子力学等书籍)，得到的波函数列于表 2-1 中，其中Φ_m部分为相应的实数解。表中 $\sigma=\frac{Z}{a_0}r$，$a_0=h^2\varepsilon_0/m_e\pi e^2=52.92\text{pm}$，与玻尔氢原子模型的轨道半径相同，所以 a_0称为玻尔半径。

表 2-1 波函数及有关函数的形式

(a) 几个Θ函数

$l=0$	$m=0$	$\Theta_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{2}}$
$l=1$	$m=0$	$\Theta_{1,0}=\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta$
	$m=\pm1$	$\Theta_{1,\pm1}=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
$l=2$	$m=0$	$\Theta_{2,0}=\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta-1)$
	$m=\pm1$	$\Theta_{2,\pm1}=\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	$m=\pm2$	$\Theta_{2,\pm2}=\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

(b) 几个 R 函数

$n=1$	$l=0$	$R_{1,0}=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

$n=2$	$l=0$	$R_{2,0}=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	$l=1$	$R_{2,1}=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0}e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
$n=3$	$l=0$	$R_{3,0}=\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left[27-18\frac{Zr}{a_0}+2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	$l=1$	$R_{3,1}=\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left[6\frac{Zr}{a_0}-\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{\frac{Zr}{3a_0}}$
	$l=2$	$R_{3,2}=\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

(c) 氢原子和类氢离子的波函数

n	l	m	ψ*
1	0	0	$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\sigma}$
2	0	0	$\psi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$
2	1	0	$\psi_{2p_z}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\cos\theta$
2	1	±1	$\psi_{2p_x}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{2p_y}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\sin\phi$
3	0	0	$\psi_{3s}=\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(27-18\sigma+2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$
3	1	0	$\psi_{3p_z}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3}\cos\theta$
3	1	±1	$\psi_{3p_x}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\phi$

续表

n	l	m	ψ
			$\psi_{3p_y}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3}\sin\theta\sin\phi$
3	2	0	$\psi_{3d_{z^2}}=\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}(3\cos^2\theta-1)$
3	2	±1	$\psi_{3d_{xz}}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
			$\psi_{3d_{yz}}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
3	2	±2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin^2\theta\cos2\phi$
			$\psi_{3d_{xy}}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin^2\theta\sin2\phi$

* $\sigma=\frac{Z}{a_0}r$

表中 ψ 由三个量子数所规定，可用 $\psi_{n,l,m}$ 表示

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$$
$$=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{2-28}$$

其中 Φ、Θ、R、Y 和 ψ 都已分别归一化，即

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m \mathrm{d}\phi=1 \tag{2-29}$$

$$\int_0^{\pi}\Theta_{l,m}^*\Theta_{l,m}\sin\theta \mathrm{d}\theta=1 \tag{2-30}$$

$$\int_0^{\infty}R_{n,l}^*R_{n,l}r^2\mathrm{d}r=1 \tag{2-31}$$

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*Y_{l,m}\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi=1 \tag{2-32}$$

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\psi_{n,l,m}^*\psi_{n,l,m}r^2\sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi=1 \tag{2-33}$$

其中球坐标微体积元 $\mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$。由上述式(2-19)、(2-22)、(2-25)，得到各量子数可能的取值及其相互关系

$$n=1,2,3,\cdots$$
$$l=0,1,2,\cdots,n-1$$
$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l \tag{2-34}$$

波函数$\psi_{n,l,m}$由量子数规定。通常对于 l 取0、1、2、3，…等波函数用符号 s、p、d、f，…等表示。对于 s 态，由于 m 只能取0值，所以 m 不用表示出来，如 ψ_{1s}、ψ_{2s}、ψ_{3s}…等等。对于 p 态，当 $m=0$ 时，用 p_z表示，如 ψ_{2p_z}，ψ_{3p_z}…等等。对 $m=\pm1$ 的 p 态(两个实数特解)，用ψ_{2p_x}和 ψ_{2p_y}、ψ_{3px}和 ψ_{3py}…等表示。类似的规定得 $\psi_{320}=\psi_{3d_{z^2}}$，$\psi_{32\pm1}$即$\psi_{3dxz}$和$\psi_{3dzy}$，$\psi_{32\pm2}$即$\psi_{3dx^2-y^2}$和$\psi_{3dxy}$，…。下标$x$、$y$、$x^2-y^2$…等表示了波函数的特定对称性，例如，$p_z$和$d_{z^2}$波函数对 Z 轴是轴对称的。

2.2 量子数和有关物理量

一个微观状态及其有关情况是由波函数确定的。ψ 不仅规定了该状态电子在空间的几率密度分布情况，而且通过力学量算符的作用可以了解该状态下各种微观物理性质，这就是波函数 ψ 的重要作用。再加上电子的自旋状态确定以后，微观体系的各种微观性质便完全确定下来，亦即体系的状态和有关情况被确定了。下面通过对 ψ 描述的体系的各种力学量的讨论，了解量子数的物理意义。

2.2.1 主量子数 n 和体系的能量

通过薛定锷方程 $\hat{H}\psi=E\psi$ 的解，可以得到一系列本征函数 $\psi_{n,l,m}$，表示体系可以有一系列微观状态，每个状态都有确定的能量 E_n，这就是单电子原子中电子处在各种状态下的能量

$$E_n=-\mu e^4Z^2/8\varepsilon_0^2h^2n^2\ (\text{J})$$
$$=-13.6Z^2/n^2\ (\text{eV})$$

不同主量子数描述的状态，具有不同的能量，能量最低的状态称为基态，比基态稍高一点的称为第一激发态，以此类推有第二、第三…等激发态。例如，氢原子的基态，$Z=1$，$n=1$，状态为$\psi_{100}=\psi_{1s}$，该状态的能量为

$$E_1=-\mu e^4/8\varepsilon_0^2h^2=9.1\times10^{-31}\times(1.6\times10^{-19})^2/8\times(8.854$$

$\times 10^{-12})^2\times(6.626\times 10^{-34})^2$

$= -2.178\times 10^{-18}\text{J}$

$= -13.606\text{eV}$

若用电子质量 m_e 代替折合质量，则

$$E_1 = -2.180\times 10^{-18}\text{J}$$
$$= -13.595\text{eV}$$

当 $n=2$ 时，能量为 $E_2=-3.399\text{eV}$，具有这个能量的波函数有 $\psi_{200}=\psi_{2s}$、$\psi_{210}=\psi_{2pz}$，$\psi_{21\pm1}=\psi_{2px}$ 和 ψ_{2py}，这 4 个状态具有相同的能量，称它们为能量简并态。简并态的数目，称为简并度。所以，此时能量简并度等于 4。主量子数 n 决定了体系的能量，而状态 $\psi_{n,l,m}$ 则与 n、l、m 3 个量子数有关，当 n 确定后，由式(2-34)可知，还可以有 n 个不同的 l 值，而且每个 l 值下还可以有 $2l+1$ 个不同的 m 值。所以，在 n 确定后，即同一个 n 值时，可以存在 n^2 个不同的 $\psi_{n,l,m}$，这些不同的状态就是简并态。因此，单电子原子体系的能量简并度为 n^2。

由于主量子数 n 不可能为零，所以，体系的能量至少为 $-13.6Z^2(\text{eV})$，这也称为零点能。在能量公式中可见 $E_n<0$，这是束缚态体系的一个特征，而电离态的能量 $E\geqslant 0$。$E_n<0$ 的原因是由于束缚态微粒的势能(负值)绝对值大于其动能(正值)，体系的总能量小于零。

2.2.2 角量子数 l 和轨道角动量

在 ψ 确定时，电子运动的状态已被确定，要了解电子作轨道运动的角动量，可以用角动量平方算符 $\hat{M}^2$ 对 ψ 作用求取本征值的方法(ψ 不是 $\hat{M}$ 的本征函数)得到 M。

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2[(1/\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial/\partial\theta)+(1/\sin^2\theta)\partial^2/\partial\phi^2]$$

$$\hat{M}^2\psi = \hat{M}^2 R\cdot\Theta\cdot\Phi$$
$$= -\hbar^2 R[(\Phi/\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial\Theta/\partial\theta)+(\Theta/\sin^2\theta)\partial^2\Phi/\partial\phi^2]$$
$$= -(\hbar^2\cdot R\cdot\Theta\cdot\Phi/\sin^2\theta)[(\sin^2\theta/\Theta)(1/\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial\Theta/\partial\theta)$$
$$+(1/\Phi)\partial^2\Phi/\partial\phi^2]$$

上述等式右边中括号内第一项与式(2-15)比较，可得

$$(1/\sin\theta)\partial/\partial\theta(\sin\theta\partial\Theta/\partial\theta)=m^2\Theta/\sin^2\theta-l(l+1)\Theta$$

上述等式右边中括号内第二项与式(2-13)比较，可得

$$\partial^2\Phi/\partial\phi^2=-m^2\Phi$$

将这两个比较结果代入上述等式，得到

$$\hat{M}^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi \tag{2-35}$$

这就是角动量平方算符$\hat{M}^2$的本征方程，其本征值为

$$M^2=l(l+1)\hbar$$

即

$$|M|=[l(l+1)]^{1/2}\hbar,\qquad l=0,1,2\cdots n-1 \tag{2-36}$$

因此，当体系状态$\psi_{n,l,m}$被确定后，轨道角动量便确定了，它的取值由量子数 l 决定，所以 l 称为角量子数。由于 l 取值的整数性，决定了轨道角动量是量子化的，即轨道角动量的变化是不连续的。这与经典角动量是完全不同的。

由于电子轨道运动具有角动量，所以相应就有轨道运动的磁矩 μ，角动量 $\boldsymbol{M}$ 和磁矩的关系为

$$\mu=-(g\cdot e/2m_e)\boldsymbol{M} \tag{2-37}$$

其中 g 称为朗德因子，电子轨道运动的 $g=1$。$-(ge/2m_e)$称为电子的磁旋比。由此可得

$$|\mu|=[l(l+1)]^{1/2}e\hbar/2m_e=[l(l+1)]^{1/2}\mu_B \tag{2-38}$$

μ_B称为玻尔磁子，是磁矩的基本单位，$\mu_B=e\hbar/2m_e=9.274\times10^{-24}$ $J\cdot T^{-1}$，T 是磁通量单位"特斯拉"。可见，角量子数 l 不仅决定了电子的轨道角动量，也决定了电子轨道磁矩的取值。

2.2.3 磁量子数 m 和角动量在磁场方向的分量

在规定磁场方向为 z 方向后，角动量在磁场方向的分量算符就是 $\hat{M}_z$，它的本征值同样可以求得

$$\hat{M}_z\psi=-i\hbar\partial\psi/\partial\phi=-i\hbar\cdot R\cdot\Theta\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}\phi$$

已知 $\Phi=A\exp(im\phi)$，所以

$$\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}\phi=imA\exp(im\phi)=im\Phi$$

将其代入上式，得

$$\hat{M}_z\psi = m\hbar\psi,$$

这就是$\hat{M}_z$的本征方程，其本征值为

$$M_z = m\hbar, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l \tag{2-39}$$

因此，$\psi_{n,l,m}$确定后，体系角动量在磁场方向分量也就确定了，M_z的取值由量子数 m 规定，所以 m 称为磁量子数。由式(2-39)可见，轨道角动量在磁场方向的分量取值同样是量子化的，而且，在一个确定的 l 值下，M_z可以有 $2l+1$ 个不同的取值，即角动量 M 在空间可以有 $2l+1$ 个不同的取向，导致它们在磁场方向有 $2l+1$ 个不同的分量，这一关系可以用图 2-2 说明。

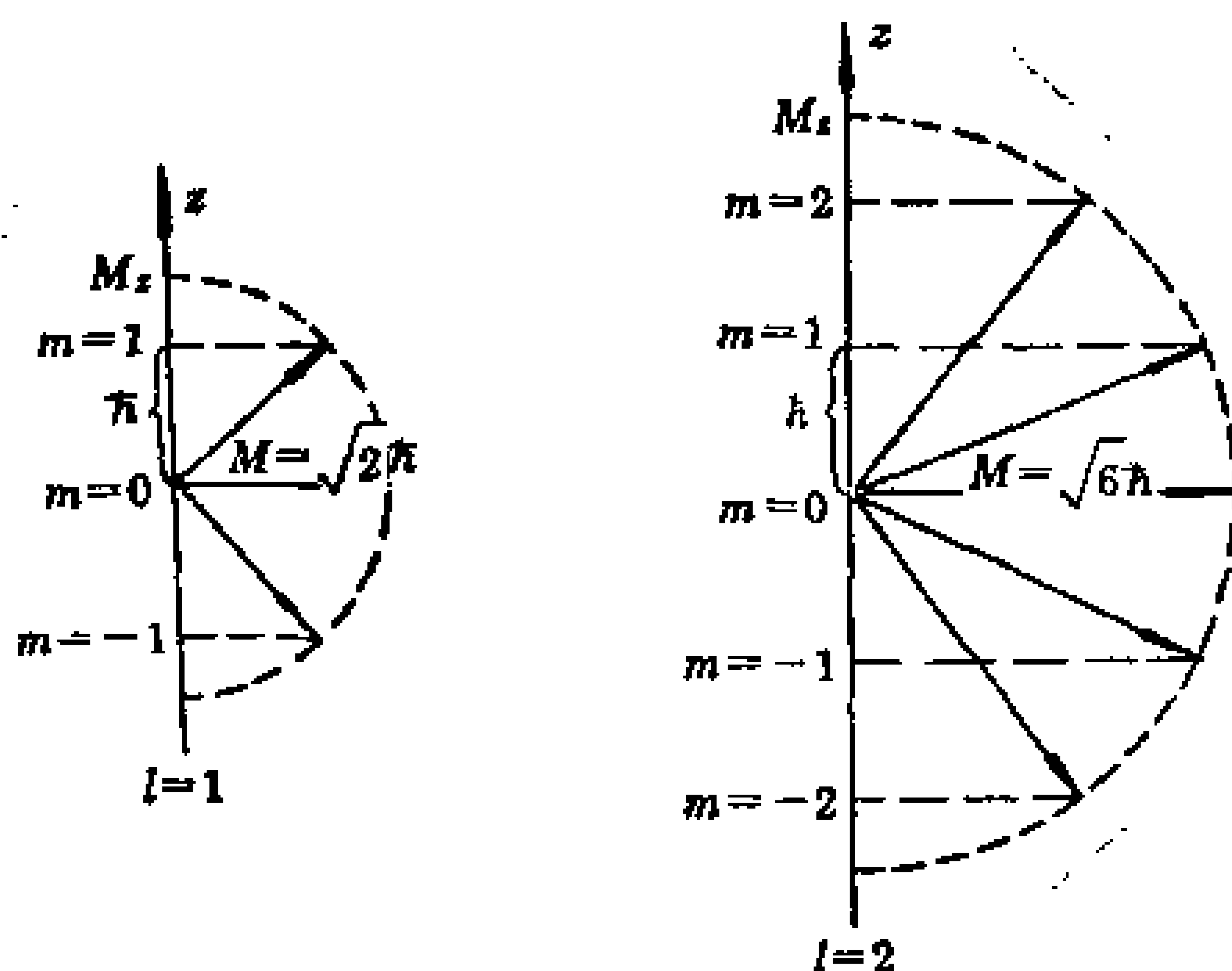


图 2-2 角动量方向量子化

同样，电子轨道磁矩在磁场方向分量 μ_z和M_z存在类似关系

$$\mu_z = -(ge/2m_e)M_z = -m\mu_B \tag{2-40}$$

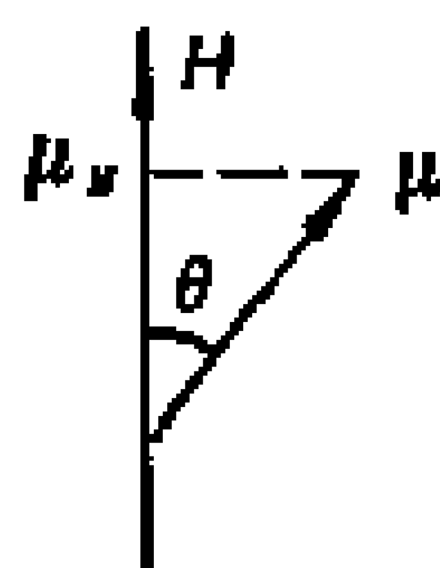
可见，磁量子数 m 不仅决定了角动量在磁场方向的分量，也决定了磁矩在磁场方向的分量，而且，μ_z的取值同样是量子化的。

磁矩在磁场中取向量子化的现象，可以由塞曼(*Zeemen*)效应证实。具有磁矩的物质，在磁场中将产生一个和磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 成正比的能量 E'(参见图 2-3(a))

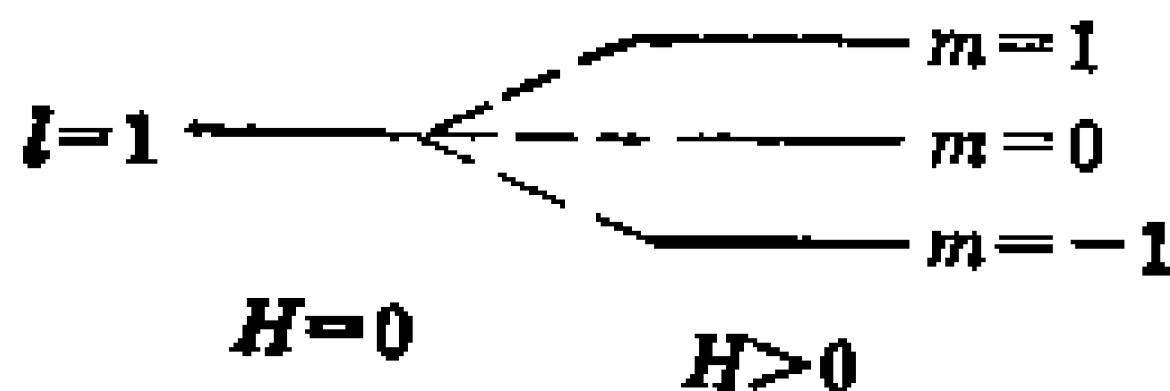
$$E' = -\mu \cdot H = -\mu \cdot H\cos\theta = -\mu_z H \tag{2-41}$$

将式(2-40)代入，得到

$$E' = m_e \mu_B H \tag{2-42}$$



(a) 磁矩在磁场中的方向



(b) 磁场中能级分裂($l=1$的情况)

图 2-3　轨道磁矩和能级在外磁场中的情况

由此可见，在没有外磁场时，原子 n,l 相同的，m 不同的各状态能量是相同的，当存在外磁场时，不同 m 的状态，将产生一个附加能量 E'，称为磁场中的能级分裂。图 2-3(b)示出了 $l=1$ 时的情况。这种在外磁场中原子光谱原来的一条谱线分裂成几条的现象就称为塞曼效应。塞曼效应的存在证实了角动量和磁矩取向量子化的结论。

2.2.4　自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s

$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$描述的是电子在空间坐标变化的运动，称为轨道运动，$\psi_{n,l,m}$称为轨道波函数(或轨道)。电子除了空间坐标变化的轨道运动外，还存在一种空间坐标不变的运动形式，即“自旋运动”，一个电子的自旋运动可以有两种不同的形式，或者称为两种不同的自旋状态，这两种状态分别用 α 和 β 表示。描述自旋运动的自旋波函数用 η 表示，用 M_s和 M_{sz}表示自旋角动量和自旋角动量在磁场方向的分量。根据量子力学原理，同样通过$\hat{M}_s^2$和$\hat{M}_{sz}$的本征方程求出自旋角动量和自旋角动量在磁场方向分量的本征值

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar,\ s=\frac{1}{2}\quad \text{自旋量子数} \tag{2-43}$$

$$M_{sz} = m_s\hbar,\quad m_s = \pm\frac{1}{2}\quad \text{自旋磁量子数} \tag{2-44}$$

自旋磁量子数 m_s 的两种取值，对应着自旋电子可能存在的两种自旋状态 $\alpha(m_s=1/2)$ 和 $\beta(m_s=-1/2)$。

与轨道运动类似，电子的自旋也存在自旋磁矩 μ_s 以及 μ_s 在磁场方向的分量 μ_{sz}

$$|\mu_s|=(eg_s/2m_ec)M_s=g_s\sqrt{s(s+1)}\ \mu_B \tag{2-45}$$

$$\mu_{sz}=-(eg_s/2m_ec)M_{sz}=-g_sm_s\mu_B \tag{2-46}$$

式中 g_s 称为电子自旋朗德因子，数值为 $g_s=2.00232\approx2$。由于自旋磁矩和自旋角动量方向相反，所以在 μ_{sz} 中有一个负号。

2.3 波函数和电子云的图形

为了进一步了解波函数 ψ(原子轨道)和电子云 ψ^2(几率密度)的本质，除了它们的数学表达式外，还必须了解它们的物理图像，这对于分析原子的结构与性质的关系，以及理解原子化合成分子的过程都具有重要的意义。

ψ 和 ψ^2 是三维空间坐标的函数，从各种角度分析图形的特征，分别加以讨论。

2.3.1 ψ-r 图和 ψ^2-r 图

由于 s 态波函数只与 r 有关，和 θ、ϕ 值无关，ψ_{ns} 具有球对称的特征，所以只需研究 ψ_{ns} 和 ψ_{ns}^2 值随径向 r 的变化，便知道了整个空间波函数和电子云的分布情况了。

表 2-1 中 ψ_{1s} 和 ψ_{2s} 的表达式经使用原子单位后为

$$\psi_{1s}=(1/\pi)^{1/2}\exp[-r]=0.56\exp(-r) \tag{2-47}$$

$$\psi_{2s}=(1/4)(1/2\pi)^{1/2}(2-r)\exp(-r/2)$$
$$=0.1(2-r)\exp(-r/2) \tag{2-48}$$

它们的图形为图 2-4 所示。

图中 1s 态在核附近的电子几率密度最大，而且随 r 的增加逐渐减小。对于 2s 态，在 $r<2a_0$ 时，ψ_{2s} 为正值，随 r 增加而下降；在 $r=2a_0$ 处，ψ_{2s} 为零，这是一个离核为 $2a_0$ 的球面，该面上 ψ_{2s} 为零，

称为节面；在 $r>2a_0$ 时，ψ_{2s} 为负值，随 r 增加在 $4a_0$ 处出现一个最低值，此后随 r 的增加 ψ_{2s} 逐渐接近于 0 。从几率密度 ψ_{2s}^2 可见，在 $r<2a_0$ 范围内电子出现的几率为 5.4%，节面外几率为 94.6%，在 $r=4a_0$ 处的几率密度 ψ_{2s}^2 值最大。通过对 ns 态各图形分析，可以知道，ns 态的图形存在 $n-1$ 个节面。

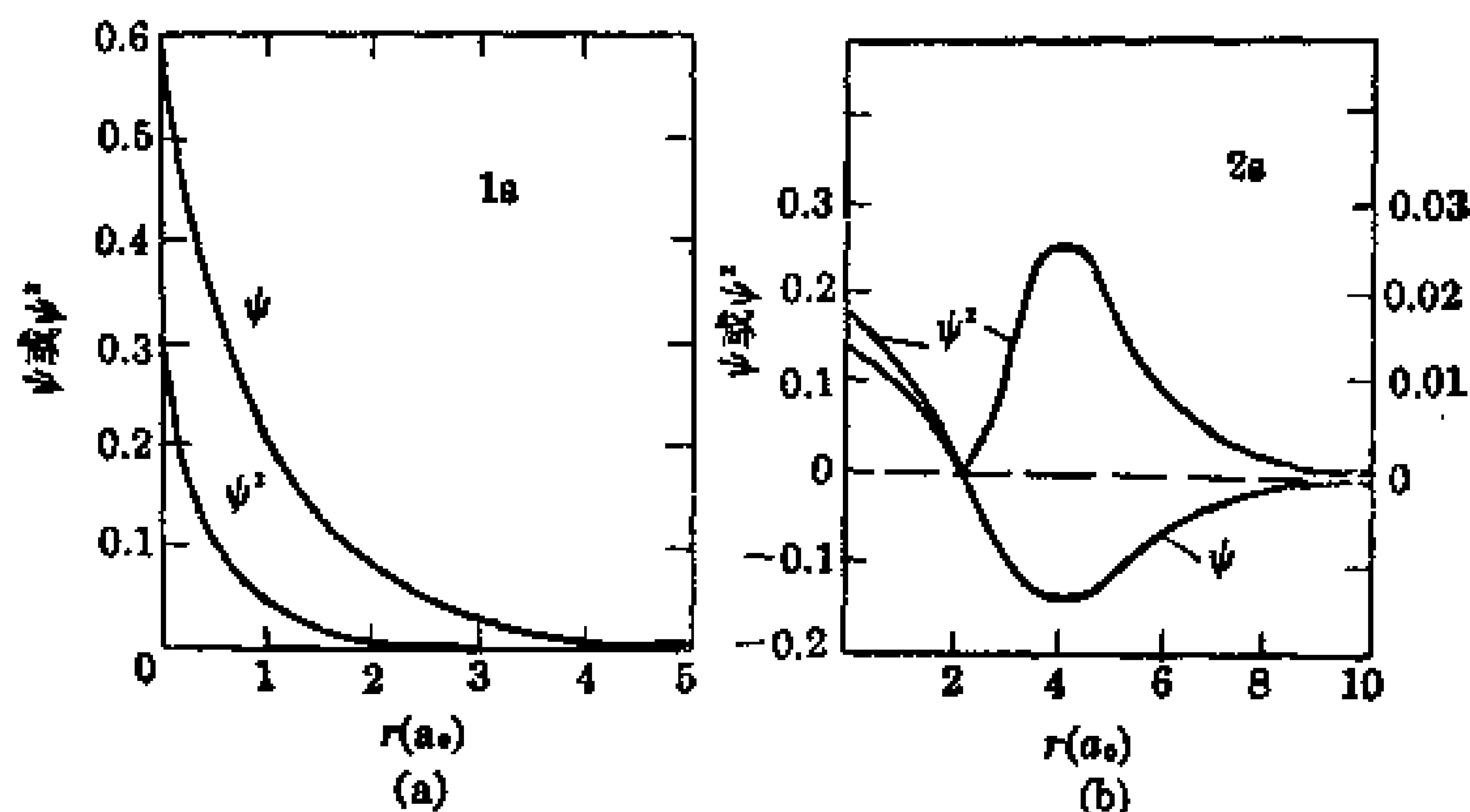


图 2-4 氢原子 $1s$ 态(a)和 $2s$ 态(b)的 ψ-r 图和 ψ^2-r 图

2.3.2 电子云径向分布图

为讨论电子云 ψ^2 值随半径 r 的变化，引入电子云径向分布函数 D。

由量子力学假定 I 讨论可知，在空间单位体积元 $d\tau$ 内电子出现的几率为 $\psi^*\psi d\tau$，那么在半径为 r 到 $r+dr$ 单位厚度球壳层内电子出现的几率为 dP

$$\begin{aligned}dP&=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\psi^2(r,\theta,\phi)r^2\sin\theta drd\theta d\phi\\&=R^2r^2dr\int_0^{\pi}\Theta^2\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}\Phi^2d\phi\\&=R^2r^2dr\end{aligned}$$

径向分布函数就是单位厚度球壳层内电子的几率随半径的变化率。

$$D\equiv dP/dr=R^2r^2 \tag{2-49}$$

对于各态的电子云径向分布图如图 2-5 所示。1s态在核附近D为 0，在$r=a_0$处存在一个极大值，说明在半径为 a_0附近单位厚度球壳层内电子出现的几率最大。从这个意义上，可以认为玻尔的氢原子模型是一种粗略的近似，决不是 1s 电子在 r 为 a_0 的球面上运动。

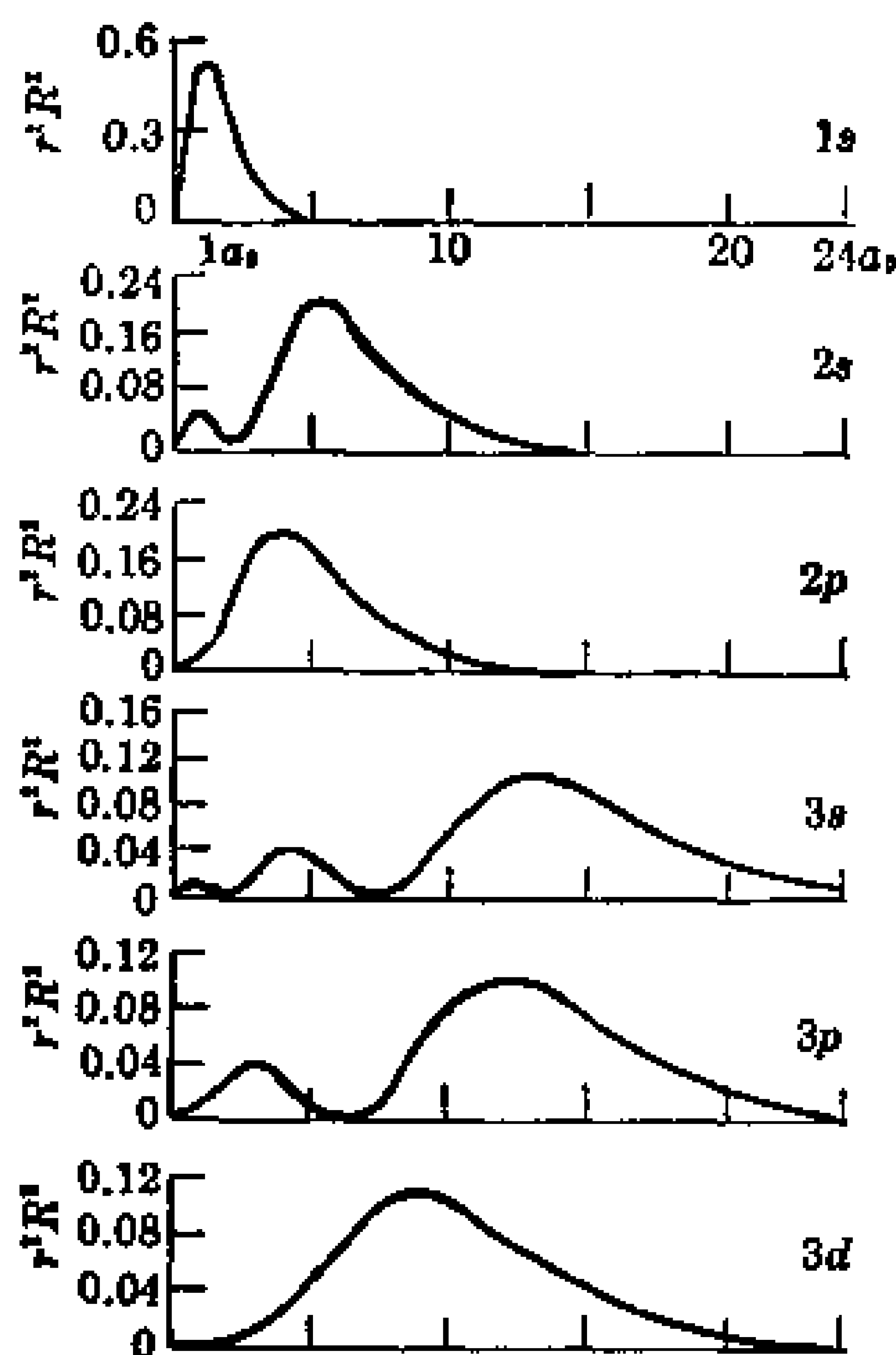


图 2-5 径向分布图(r^2R^2-r 图)

由图可见，主量子数为 n，角量子数为 l 的状态，径向分布图中存在$(n-l)$个极大值峰$(n-l-1)$个 D 为 0 的节面（两端不算）。l 相同 n 不同的状态，随 n 值增加，主峰离核距离增加，所以能量高。n相同而 l 不同的状态，随 l 值减小，主峰离核距离增加，但是，同时峰的数目增加，内层的峰离核愈来愈近。

2.3.3 原子轨道的等值线图

$\psi(r,\theta,\phi)$在原子核周围空间各点的数值随 r，θ，ϕ 的变化而变，并且其数值对 x，y，z 轴具有一定的对称性。例如 p_z、d_{z^2}轨道对 z 轴是轴对称的，p_x对 x 轴轴对称，d_{xz}对xz平面是平面对称的。因此，可以通过在原子核及某些坐标轴的截面上，把各点的 ψ值求出后，将 ψ 值相同的点连接起来，标出各区域内的 ψ 的正负号，即为原子轨道的等值线图。按各轨道的对称性，可以扩展成原子轨道空间的图形。例如，将 p_z、d_{z^2}平面的等值线图绕 z 轴旋转180°，就可得到它们的空间图形。

图 2-6 中画出了 $2p_z$, $3p_z$, $3d_{xz}$ 和 $3d_{z^2}$ 的等值线图。图中等值线上 ψ 的数值是取了原子单位后并乘以 100 所得。Δ表示绝对值最大的点，Δ附近正负号代表附近 ψ 的正负号。图中水平轴为 x 轴，垂直轴为 z 轴。

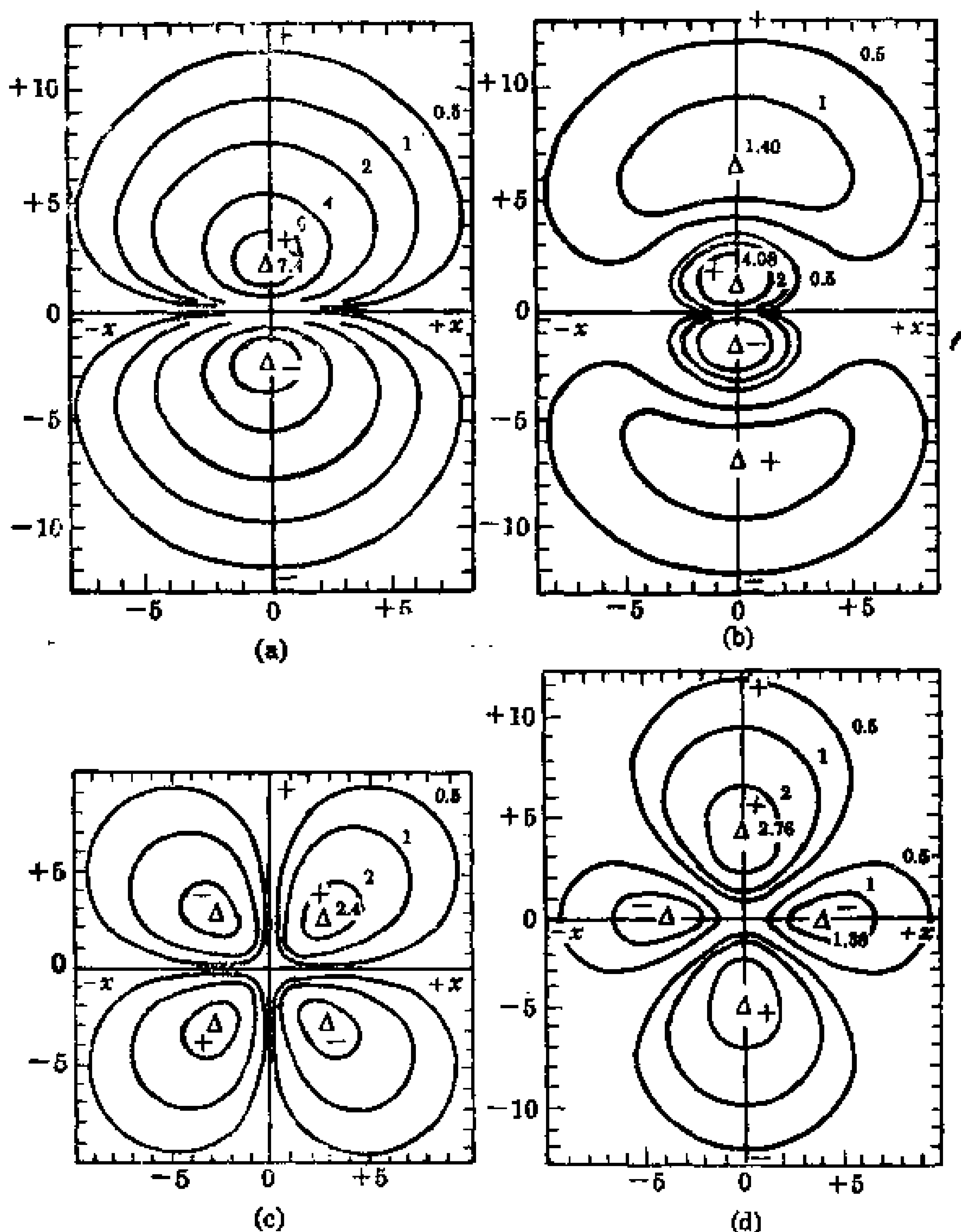


图 2-6 氢原子的原子轨道等值线图

(a) $2p_z$ (b) $3p_z$ (c) $3d_{xz}$ (d) $3d_{z^2}$

(坐标轴上的单位是 a_0，离核距离已乘以 $2/n$，Δ为绝对值最大位置)

$2p_z$图中 ψ 绝对值最大点在 z 轴上，离核 $\pm 2a_0$处，xy平面上 ψ 为 0，是一个节面。$3p_z$和 $2p_z$相似，但多一个球形节面，此节面离核为 $6a_0$(在图 2-6(b)中已按 $2/n$ 即 2/3 比例缩小，所以节面在离核为 4 单位长度上)。了解各轨道中节面数和轨道空间分布特征，对于原子化合成分子具有重要意义。s 轨道是球对称的；p 轨道是中心反对称的，且三个 p 轨道分别对三个坐标轴轴对称，并且都具有一个平面型节面；d 轨道是中心对称的，d_{z^2}轨道对 z 轴对称，有两个锥形节面，其余四个 d 轨道都有两个平面形节面，但是，在空间的取向不同。还必须了解各轨道的极大值在空间的伸展方向，及该方向上 ψ 的正负号，这将决定原子化合成分子时成键的方向。

2.3.4 原子轨道轮廓图

将 ψ 的大小和正负的轮廓图像在直角坐标系中表达出来，能反映 ψ 在空间的分布情况。尽管它只有定性的意义，但在化学上确有重要应用价值。图 2-7 就是九种原子轨道轮廓图或称原子轨道图，这些图形将在以后各章节讨论分子轨道的形成时应用。

2.3.5 波函数的角度分布图

$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$其中$Y_{l,m}(\theta,\phi)$称为波函数的角度部分或称角度分布函数。将 Y 在球坐标中画出的图形，称为波函数的角度分布图，它表示了在同一半径的球面上 ψ 分布的情况。将原子核放在坐标系原点上，在各方向(θ,ϕ)上引一直线，使直线长度等于该方向上 Y 的绝对值大小，把各方向上直线的端点连起来，在空间构成一曲面，再标出曲面上各区域 Y 的正负号，就成为角度分布图。一般用该图形在直角坐标系中的某个截面表示波函数的角度分布图。图 2-8 为九种轨道的角度分布图。

值得注意的是角度分布图和等值线图、轮廓图都不同，它只反应 ψ 随 θ 和 ϕ 的变化。$Y_{l,m}(\theta,\phi)$和主量子数无关，所以主量子

数不同的，l 和 m 相同的轨道图形相同。例如 $2p_z$ 和 $3p_z$ 角度分布图形状相同，但是，它们的等值线图则不同。

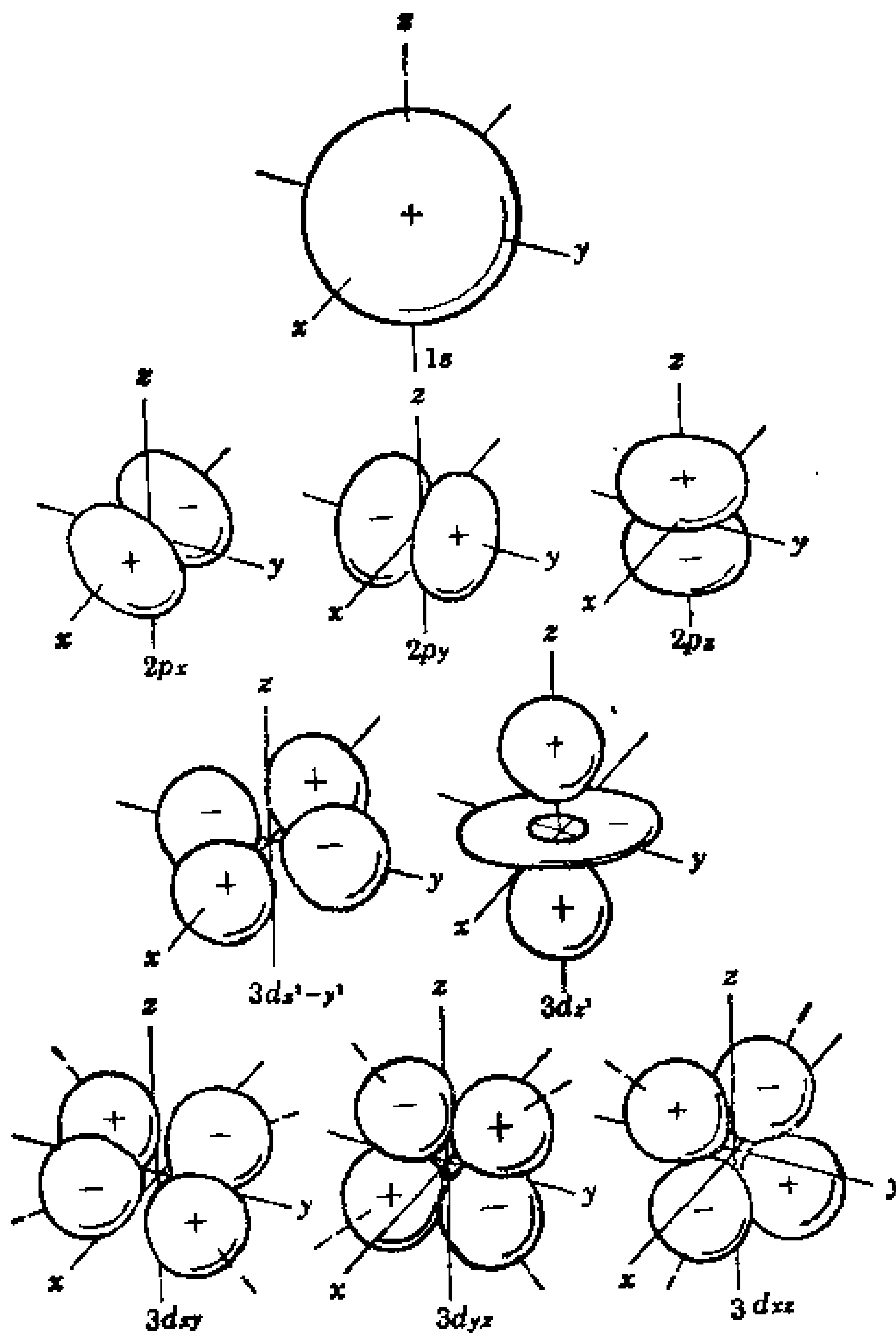


图 2-7 原子轨道轮廓图

(图中 s, p, d 态的标度并不相同)

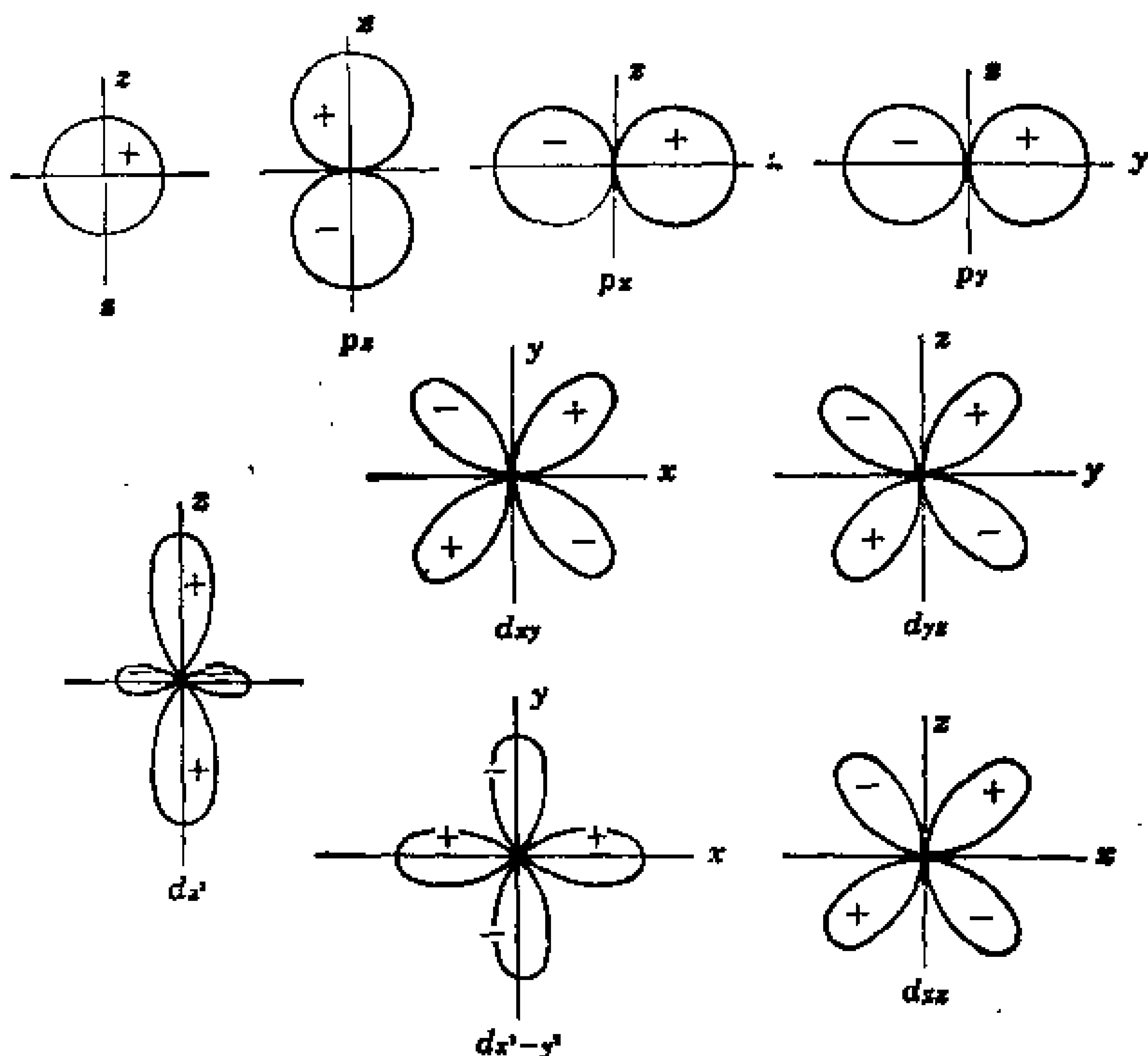


图 2-8 波函数的角度分布

2.4 多电子原子的结构

2.4.1 多电子原子薛定锷方程的近似解

对于一个有 n 个电子的原子，它的轨道波函数 ψ 中就含有 $3n$ 个坐标变量。体系哈密顿算符 $\hat{H}$ 中动能部分为 n 个电子的动能项之和 $-(\hbar^2/2\mu)\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2$，势能部分包括两项，第一项为各电子受核的吸引能项 $-\sum_{i=1}^{n}(Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r_i)$；第二项为各电子间的排斥能项 $(1/2)\sum_{i\neq j}(e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{ij})$，其中由于 i 对 j 的排斥力就是 j 对 i 的排斥力，所以前面乘上 1/2。这样体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -(\hbar^2/2\mu)\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}(Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r_i) + (1/2)\sum_{i\neq j}(e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{ij}) \tag{2-50}$$

采用原子单位($a.u.$)(原子单位定义：质量$1a.u.=m_e$；电量$1a.u.=e$；长度$1a.u.=a_0$；角动量$1a.u.=\hbar$；能量$1a.u.=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}$)时，可表达为

$$\hat{H} = -(1/2)\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}(Z/r_i) + (1/2)\sum_{i\neq j}(1/r_{ij}) \tag{2-51}$$

式中r_{ij}为i电子和j电子的距离，它既与i电子的坐标有关，又与j电子的坐标有关，不能采用分离变量法处理，解方程就遇到困难。通常在求解多电子原子时，采用各种近似方法。

若假定各电子间没有相互作用，即势能部分第二项为零，那么，哈密顿算符为各电子的哈密顿算符之和

$$\hat{H} = -(1/2)\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}(Z/r_i) \tag{2-52}$$

薛定锷方程为

$$\hat{H}\psi(1,2,\cdots,n) = E\psi(1,2,\cdots,n) \tag{2-53}$$

令$\psi(1,2,\cdots n)=\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)$，式(2-53)经分离变量后得

$$\hat{H}_i\psi_i = E_i\psi_i, i=1,2,\cdots,n \tag{2-54}$$

这方程和单电子薛定锷方程类似，可按2.1节方法解出ψ_i和E_i。在基态，电子按保里原理、能量最低原理和洪特($Hund$)规则填入这些轨道中。体系的波函数ψ为

$$\psi = \psi_1\psi_2\cdots\psi_n = \prod_{i=1}^{n}\psi_i \tag{2-55}$$

体系总能量为

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n = \sum_{i=1}^{n}E_i \tag{2-56}$$

实际上原子中电子之间存在着不可忽视的相互作用，上述结果与实际情况偏差很大。一般采用的近似方法有以下几种。

(1) 中心力场模型方法

在多电子原子中，对其中第i电子而言，将其它$n-1$个电子对i电子的排斥能视为球对称的，将此排斥能看作是处在核的位

置上的一部分同号电核的排斥，亦即相当于有$\sigma_i e$的同号电核在原子核位置上对i电子产生排斥作用，排斥能应为$\sigma_i e^2/r_i$。σ_i称为i电子的屏蔽常数。此时，第i电子的哈密顿算符为

$$\begin{aligned}\hat{H}_i &= -(1/2)\nabla_i^2 - (Z-\sigma_i)/r_i \\ &= -(1/2)\nabla_i^2 - Z_i^*/r_i\end{aligned} \tag{2-57}$$

$Z_i^* = Z - \sigma_i$，称为有效核电荷数。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n} \hat{H}_i$$

方程便可分离变量得

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i, i = 1, 2, \cdots n \tag{2-58}$$

该方程解和单电子原子相似，解得

$$\psi_{(i),n_i,l_i,m_i} = R_{(i),n_i,l_i}(r_i)\Theta_{(i),l_i,m_i}(\theta_i)\Phi_{(i),m_i}(\phi_i)$$

可见，单电子波函数ψ_i仍可由n_i, l_i, m_i三个量子数描述。其中$Y_i(\theta_i \phi_i)$和势能项无关，和单电子方程解的结果完全一样，波函数角度分布图也完全一样。$R_i(r_i)$部分和势能项有关，和单电子方程解的结果不完全一样。解得的能量形式为

$$E_i = -13.6(Z_i^{*2}/n_i^2)\ (\text{eV}) \tag{2-59}$$

由于Z_i^*和σ_i有关，σ_i不仅与电子的主量子数n_i有关，还与角量子数l_i有关，所以E_i不仅与主量子数n_i而且也与角量子数l_i有关。因此，不同角量子数l_i的轨道能量也不同。这就是多电子原子中，各电子间相互作用，使轨道能量产生分裂的原因。轨道简并度不再是n^2，而是$2l+1$。如三个p轨道能量相同，五个d轨道能量相同。若进一步考虑磁效应，轨道能量还会受影响，如塞曼效应。

方程解得的ψ_i是描述多电子原子中i电子在核及其它电子的平均势场中的运动状态的波函数，称之为原子轨道。

(2) 自洽场(*Self-Consistent-Field*)模型方法

多电子原子中，第i电子受j电子的排斥能为$1/r_{ij}$。若对j电子可能出现的所有位置进行平均，则$(1/r_{ij})_{对j平均}$表示j电子对所有可能出现的位置进行平均后，对i电子的排斥能，该值只与i电子坐标有关。j电子出现在单位体积元$d\tau_j$内的几率为$|\psi_j|^2 d\tau_j$，

因此，在$d\tau_j$内的j电子对i电子的排斥能为$|\psi_j|^2 d\tau_j/r_{ij}$，$j$电子对所有可能位置进行平均后，对$i$电子的排斥能为$(1/r_{ij})_{对j平均}=\int(|\psi_j|^2/r_{ij})d\tau_j$。由此可得体系中$i$电子的哈密顿算符为

$$\hat{H}_i=-(1/2)\nabla_i^2-Z/r_i+\sum_{j\neq i}\int(|\psi_j|^2/r_{ij})d\tau_j$$

其中$\sum_{j\neq i}$表示，对除i以外其它电子对i电子的排斥能进行加和。算符$\hat{H}_i$只与i电子的坐标有关，此时单电子薛定锷方程为

$$[-(1/2)\nabla_i^2-Z/r_i+\sum_{i\neq j}\int(|\psi_j|^2/r_{ij})d\tau_j]\psi_i=E_i\psi_i \quad (2\text{-}60)$$

要解这个方程，必须先知道ψ_j，显然ψ_j也是解方程要得到的结果。为解决这个问题，先假定一组n个近似波函数$\psi_j^{[0]}$，称为零级近似波函数，用来求出一组$\int(|\psi_j|^2/r_{ij})d\tau_j$。再代入方程(2-60)式，求出一组$\psi_j^{[1]}$，称为一级近似波函数。再用$\psi_j^{[1]}$求出一组$\int(|\psi_j|^2/r_{ij})d\tau_j$，代入方程(2-60)式，求出一组二级近似波函数$\psi_j^{[2]}$。重复这一过程，直至代入的一组解和得到的一组波函数相同或相近为止。这样，便得到该问题的一组自洽解$\psi_1,\psi_2,\cdots\psi_n$。

这种循环迭代过程比较繁复，大型计算机是求解复杂体系的薛定锷方程必不可少的工具。

(3) 其它近似方法

前面的中心力场模型和自洽场模型，都假设电子处在一个球对称势场中运动。有普遍意义的近似方法应不限于球对称势场。量子力学中常用的近似方法还有变分法和微扰法两种。变分法的讨论和应用将在第三章中用来研究分子轨道。

微扰理论处理的对象存在两种情况：一种是微扰与时间无关，即体系处于定态中，微扰的作用在于改变体系的运动状态(能谱或概率分布)。如恒定的外场(电、磁场)对原子或分子的影响(史塔克效应和塞曼效应)，以及原子核的力场对高能粒子的影响(碰撞现象)；另一种是微扰与时间有关，在微扰作用下，体系不可能处于一定的定态中，而将在各定态间跃迁。如在光波(交变电、磁场)的作用下原子或分子在各能级之间跃迁而产生的辐射或能量吸收，可以计算各能级间跃迁的概率，即光谱选律问题。

2.4.2 原子轨道能

原子轨道能就是与单电子波函数 ψ_i对应的能量 E_i，可以通过解方程得到，如式(2-59)所示。原子总能量为各电子的轨道能之和。同时也相当于一组轨道上电子的电离能之和的平均负值。如氦原子第一电离能为 24.6eV，第二电离能为 54.4eV，则氦原子 $E_{1s}=-(24.6+54.4)/2=-39.5\text{eV}$。这就是说，原子轨道能既可以通过计算求得，也可以通过实验得到。要计算式(2-59)时，可由斯莱特(*Slater*)提出的近似估算法求取 σ_i，其方法如下：

a．将电子按内外层分组：$1s|2s,2p|3s,3p|3d|4s,4p|4d|4f|5s,5p|\cdots$等。

b．外层各组对内层的 $\sigma=0$。

c．同组电子间 $\sigma=0.35$($1s$ 电子之间 $\sigma=0.30$)。

d．相邻内一组对外一组的 $\sigma=0.85$(d 和 f 的$\sigma=1.00$)。

e．更内各组对外一组的 $\sigma=1.00$。

例如碳原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$。$\sigma_{1s}=0.30$，$z^*_{1s}=5.70$，碳原子 $1s$ 轨道能为

$$E_{1s}=-13.6\times(5.70)^2=-442\text{eV}$$

同理，$\sigma_{2s}=2\times0.85+3\times0.35=2.75$，$z^*_{2s}=3.25$，$2s$ 轨道能为

$$E_{2s}=-13.6\times(3.25/2)^2=-35.9\text{eV}$$

并且可见，此法计算结果 $E_{2s}=E_{2p}$。若将碳原子中 6 个电子按此法计算的能量加和起来，结果与碳原子第一至第六电离能之和的负值近似。这说明原子轨道能之和等于原子的总能量，也说明原子轨道能相当于中性原子电离一个电子后，其余轨道不发生变化，所需能量的负值(若该轨道上有两个电子，则是这两个电子电离能的平均值)。

实际上E_{2s}和E_{2p}是不同的，说明斯莱特法过于粗略。徐光宪①等经光谱数据总结得出了判断原子外层排布电子时轨道能量高低

① 徐光宪，化学学报，22，80，441(1956)。

的规律：$n+0.7l$ 大的轨道能量高。由此可得电子在原子轨道中的填充次序为 $1s,2s,2p,3s,3p,4s,3d,4p,5s,4d,5p,6s,4f,5d,6p,7s,5f,6d,\cdots$。

2.4.3 原子核外的电子排布

原子处在基态时，核外电子的排布遵循下面三个原则：

a．保里不相容原理。一个原子中不可能存在两个具有相同的四个量子数的电子。即一个原子轨道中最多只能排两个电子，而且这两个电子的自旋必须相反。

b．能量最低原理。在不违背保里原理的条件下，电子优先占据能量低的原子轨道，使整个原子体系能量最低，这个状态就是原子的基态。

c．洪特规则。在一组能量相同的轨道上，自旋平行电子数越多，则能量越低。也就是说，在一组能量简并的轨道上，电子尽可能自旋平行，且分占不同轨道。

作为洪特规则的补充，在能量简并的一组轨道上，当全充满、半充满或全空时，总的电子云为球对称的，体系能量低。

根据上述原则，电子排布到各个 n 和 l 确定的轨道上，以此表示的电子排布方式，称为原子的电子组态，或简称组态。表 2-2 中列出了原子基态的组态。

2.5 原子光谱

2.5.1 原子的能态

多电子原子中，近似地认为原子中各电子在各自轨道上运动，各电子的运动状态可由各自的量子数 n,l,m,s 和 m_s 规定。n,l,s 是与磁场无关的量子数，m 和 m_s 是与磁场有关的量子数。这些量子数描述的是单个电子的运动状态，没有涉及电子间存在的复杂的相互作用，所以用各个电子运动状态的简单加和，还不足以表达原子整体的运动状态。

表 2-2 原子

周期	外层轨道	ⅠA	ⅡA	过渡				
				ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB
1	1s	1H s^1						
2	2s,2p	3Li s^1	4Be s^2					
3	3s,3p	11Na s^1	12Mg s^2					
4	4s,3d,4p	19K s^1	20Ca s^2	21Sc s^2d^1	22Ti s^2d^2	23V s^2d^3	24Cr s^1d^5	25Mn s^2d^5
5	5s,4d,5p	37Rb s^1	38Sr s^2	39Y s^2d^1	40Zr s^2d^2	41Nb s^1d^4	42Mo s^1d^5	43Tc s^2d^5
6	6s,4f,5d,6p	55Cs s^1	56Ba s^2	57-71 s^2df	72Hf $[f^{14}]s^2d^2$	73Ta s^2d^3	74W s^2d^4	75Re s^2d^5
7	7s,5f,6d…	87Fr s^1	88Ra s^2	89-103 s^2df	104Unq (d^2s^2)*	105Unp (d^3s^2)	106Unh (d^4s^2)	107 (d^5s^2)
同族元素的外层电子特征		s^1	s^2					
		s区		d区				

57—71 镧系元素	s^2df	57La d^1	58Ce f^1d^1	59Pr f^3	60Nd f^4	61Pm f^5	62Sm f^6
89—103 锕系元素	s^2df	89Ac d^1	90Th d^2	91Pa f^2d^1	92U f^3d^1	93Np f^4d^1	94Pu f^6

*表中括号表示可能的排布。

基态的电子排布

元素					ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
Ⅷ			IB	ⅡB						2He s^2
					5B $[s^2]p^1$	6C p^2	7N p^3	8O p^4	9F p^5	10Ne p^6
					13Al $[s^2]p^1$	14Si p^2	15P p^3	16S p^4	17Cl p^5	18Ar p^6
26Fe s^2d^6	27Co s^2d^7	28Ni s^2d^8	29Cu s^1d^{10}	30Zn s^2d^{10}	31Ga $[s^2d^{10}]p^1$	32Ge p^2	33As p^3	34Se p^4	35Br p^5	36Kr p^6
44Ru s^1d^7	45Rh s^1d^8	46Pd s^2d^{10}	47Ag s^1d^{10}	48Cd s^2d^{10}	49In $[s^2d^{10}]p^1$	50Sn p^2	51Sb p^3	52Te p^4	53I p^5	54Xe p^6
76Os s^2d^6	77Ir s^2d^7	78Pt s^1d^9	79Au s^2d^{10}	80Hg s^2d^{10}	81Tl $[f^{14}s^2d^{10}]p^1$	82Pb p^2	83Bi p^3	84Po p^4	85At p^5	86Rn p^6
			s^1d^{10}	s^2d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6

ds区　　　　p区

63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tu	70Yb	71Lu
f^7	f^7d^1	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	$f^{14}d^1$
95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lw
f^7	f^7d^1	f^9	f^{10}	(f^{11})	(f^{12})	(f^{13})	(f^{14})	$(f^{14}d^1)$

原子光谱中表现出来的性质，是由原子整体状态决定的。原子整体体现出的轨道角动量是由各电子轨道角动量相互作用后总的结果，称为原子的轨道角动量，相应有原子的轨道角量子数 L；原子的自旋角动量是由各电子自旋角动量相互作用后总的结果，称为原子的自旋角动量，对应有原子的自旋量子数 S；原子的轨道角动量和自旋角动量相互作用后的结果，存在原子总角动量，对应的量子数 J 称为原子的总角量子数。这些角动量在磁场中的行为，可以用相应的磁量子数 m_L, m_S, m_J规定。为了通过光谱实验，分析原子内部的结构，首先要了解各个电子的量子数和原子的量子数之间的关系。这种由电子的角动量相互作用得到原子的角动量的过程称为偶合，角动量偶合的结果与量子数之间的关系如下：

原子的轨道角动量 $|M_L| = [L(L+1)]^{1/2}\hbar$

$$M_{LZ} = m_L\hbar$$

原子的自旋角动量 $|M_S| = [S(S+1)]^{1/2}\hbar$

$$M_{SZ} = m_S\hbar$$

原子的总角动量 $|M_J| = [J(J+1)]^{1/2}\hbar$

$$M_{JZ} = m_J\hbar$$

由于角动量是矢量，它们的偶合是矢量的偶合，而且微观体系的角动量是量子化的，所以这种角动量的量子化矢量偶合，导致了如下量子数的量子化矢量偶合规则：

a．L 的取值为各电子 l 的量子化矢量加和结果的所有可能值。相应的m_L取值为 $-L, -L+1, \cdots, L$，有 $2L+1$ 个值。

b．S 的取值为各电子 s 的量子化矢量加和结果的所有可能值。相应的m_S取值为 $-S, -S+1, \cdots, S$，有 $2S+1$ 个值。

c．J 的取值为 L 和 S 的量子化矢量加和结果的所有可能值。相应的m_J取值为 $-J, -J+1, \cdots, J$，有 $2J+1$ 个值。

d．若简并轨道中存在一个以上的电子时，这些电子的 n 和l 值已相同，m 和 m_s值不能再一样，这时要考虑到保里原理的限制。

上述规则中(d)是对(a)和(b)的补充。

有了偶合规则，就可以由原子的电子组态推出原子的整体能

量状态，即原子的能态。原子的能态常用原子的量子数 S、L 和 J 表达。光谱学中规定：用原子一个能态的量子数表示成 ^{2S+1}L，该符号称为原子的光谱项，由于一个原子中可有多个不同的能态，所有可以有多个不同的光谱项。在 S 和 L 一定时，由于可以存在一个以上的 J 值，因此用 $^{2S+1}L_J$ 表示光谱支项。其中 $2S+1$ 称为光谱的多重性。并规定：$L=0,1,2,3,\cdots$ 时用符号 S、P、D、$F\cdots$ 表示。

因为一个 J 值下，有 $2J+1$ 个 m_J 值，所以对应一个光项支项存在 $2J+1$ 个不同的微观能态。当 L 和 S 确定后，J 的取值为 $L+S, L+S-1, \cdots, |L-S|$，因此，在一个光谱项下，存在的微观能态数为 $(2S+1)(2L+1)$。

下面用上述方法讨论几种组态下的原子能态。

组态 s^1：$l=0, L=0, S=1/2, J=1/2$

光谱项 ^2S，光谱支项 $^2S_{1/2}$，

m_J 有两个取值，对应有两种微观能态(即两种自旋形式)。

组态 s^2：$l_1=0, l_2=0, L=0$。根据保里原理，两电子自旋必须相反，所以 $S=0, J=0$；

光谱项 ^1S，光谱支项 $^1S_0$，只有一种微观状态。由此推广可得，全充满的一个轨道中的所有电子对原子的 S、L 和 J 的贡献为零，所以对原子实部分不用讨论，只须分析价层轨道内电子。

组态 s^1p^1：$l_1=0, l_2=1, L=1$，$s_1=1/2, s_2=1/2, S=0,1$。

光谱项 ^1P、^3P，

对 $L=1, S=0$ 态，$J=1$，光谱支项 $^1P_1$

对 $L=1, S=1$ 态，$J=2,1,0$，光谱支项 $^3P_2$、$^3P_1$、$^3P_0$。

此组态共有 12 种微观状态。

组态 p^2：两个 p 电子的 n 和 l 值相同，称为等价电子，它们要受到保里原理的限制。

$l_1=1, l_2=1, L=2,1,0$。$S=0,1$

当 $L=2$ 时，说明两个 p 电子同占一个 p 轨道中，所

以 $S=0$（$S=1$ 不符合保里原理）。

当 $L=1$ 时，说明两个 p 电子分占不同 p 轨道，所以 $S=1$（为满足能量最低原则）。

当 $L=0$ 时，说明 $m_1=0$，$m_2=0$，两电子同占一个 p 轨道（L 是 m_L中的最大取值，而$m<m_L$）所以$S=0$。

光谱项　^1D、^3P、^1S

还可以分出 5 种光谱支项，共有 15 种微观能态。

体系受光或其它形式的能量激发时，可以从一个能态跃迁到另一个能态，在跃迁过程中由于能量的变化，可以吸收或放出电磁波，此波的波数为$\bar{\nu}$

$$\bar{\nu}=\Delta E(hc)=E_2/(hc)-E_1/(hc)$$

其中 $E_n/(hc)$就是原子的能态，可用光谱项表示。因此，光谱项就是用量子数来表示原子的能态的符号。

光谱项用来标记原子的能态，原子能态的高低，可按洪特规则判断。在用洪特规则判断光谱项能量高低时，可用下述三点表达。

a．同一组态中，S 值愈大，能量愈低；

b．S 值相同时，L 值愈大，能量愈低；

c．S 和 L 都相同时，电子数少于或等于半充满时，J值小，能量低；电子数多于半充满时，J 值大，能量低。

2.5.2 原子光谱

(1) 氢原子光谱

氢原子中电子受激发，跃迁至$2p$态，当该电子回至 $1s$ 态时，对外放出能量，产生发射光谱。根据量子力学的推导结果可知，不是任意两个能态之间都能产生跃迁的，只有满足一定条件的能态间才能产生跃迁，并辐射能量，这种条件称为光谱选律。原子发射光谱的选律为

$$\Delta L=\pm 1;\Delta J=0,\pm 1;\Delta m_s=0。$$

组态 $2p^1$所存在的光谱项为^2P，光谱支项有$^2P_{3/2}$和$^2P_{1/2}$。组态$1s^1$的光谱项和光谱支项为^2S和$^2S_{1/2}$。图 2-9 画出了氢原子由 $2p$

态至 1s 态跃迁的能级和谱线。

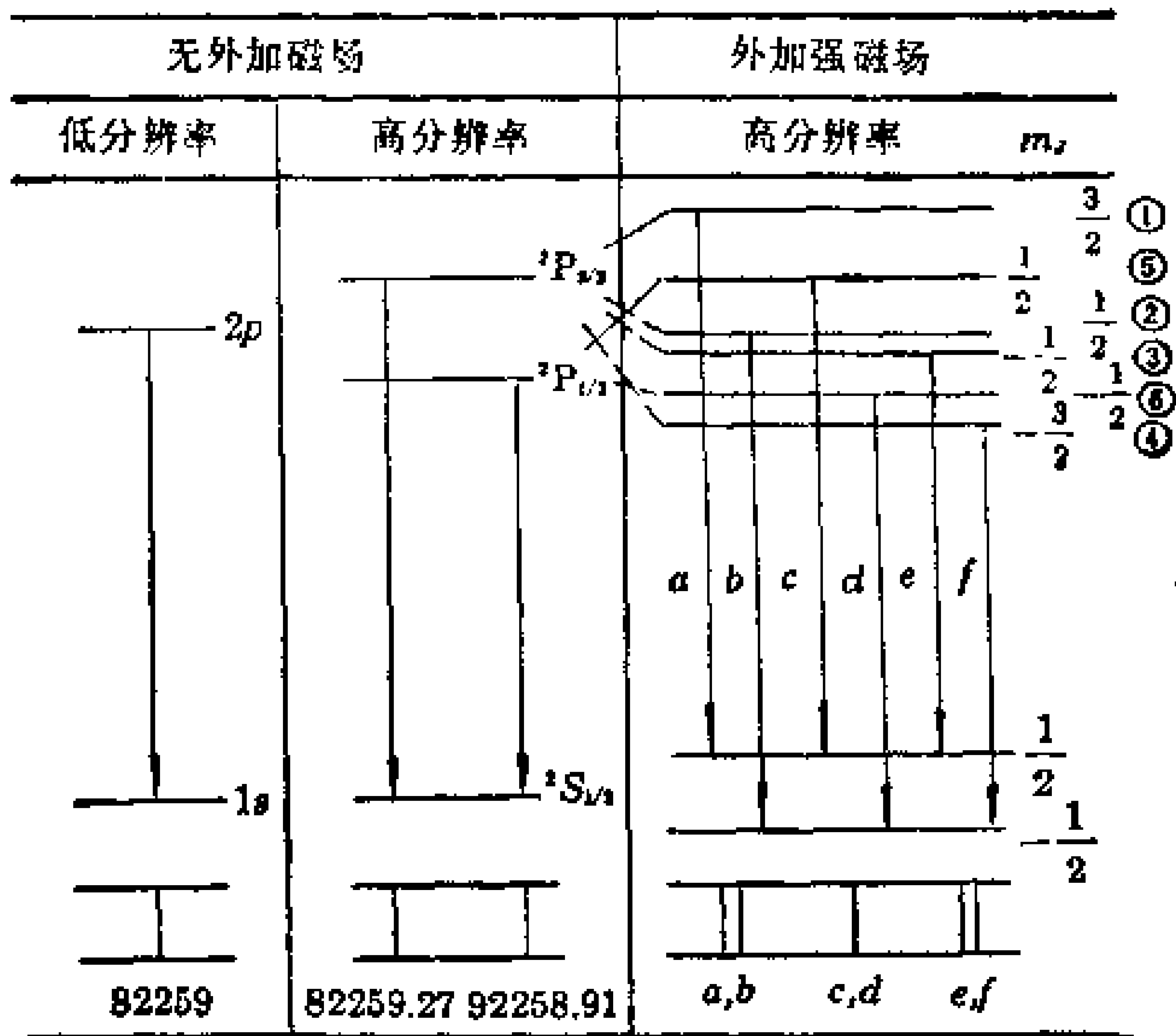


图 2-9 H原子$2p\to1s$跃迁的能级和谱线

在无外磁场低分辨率光谱仪中，只产生一条 $\bar{\nu}=82259\text{cm}^{-1}$谱线，对应$^2P\to{}^2S$的跃迁，此即氢原子光谱 *Lyman* 系的第一条谱线。若用高分辨率光谱仪，且无外磁场时，可观察到谱线的精细结构，它是由两条很近的谱线组成的。在强磁场中用高分辨率仪可观察到五条谱线，这是由 $2p^1$的六种微观状态回至 $1s^1$的两种微观状态所产生的，其中 c 和 d 两线重合，若将 a 和 b 看作一条谱线，c 和 f 也看作一条谱线，则有三条谱线存在，这就是所谓的正常塞曼效应，若看作是五条谱线，就称为反常塞曼效应。

(2) 碱金属原子光谱

碱金属原子(Li，Na，K，Rb，Cs)等有一个价电子，所以它们和氢原子有类似的光谱。

例如钠原子为 $3s^1$，它的激发态可以是np^1，nd^1($n=3,4,5\cdots$)，也可以是 ns^1，nf^1($n=4,5,6\cdots$)，根据选律，钠原子光谱只能有下列

谱线系

$np\to 3s$　主系($n\geqslant 3$)

$ns\to 3p$　锐系($n\geqslant 4$)

$nd\to 3p$　漫系($n\geqslant 3$)

$nf\to 3d$　基系($n\geqslant 4$)

如图 2-10 所示。

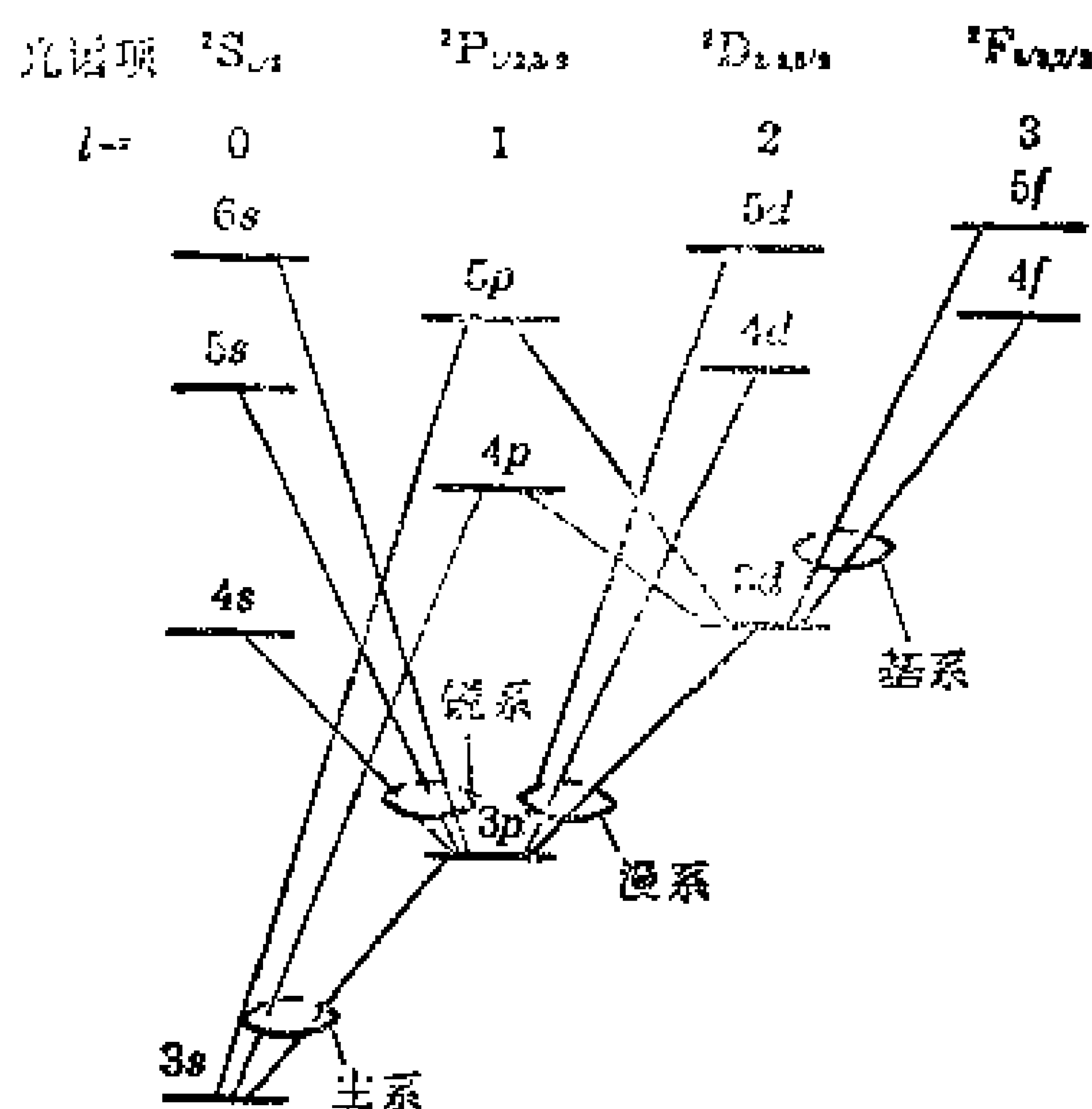


图 2-10　钠原子的能级和允许的单电子跃迁

通常观察到的黄色谱线(D 线)，为 $3p\to 3s$ 跃迁所得，$3p$ 有两个谱项，所以 D 线为双线，其波长如下：

$$3p(^2P_{1/2})\to 3s(^2S_{1/2})\ \ 589.5930\text{nm}$$

$$3p(^2P_{3/2})\to 3s(^2S_{1/2})\ \ 588.9963\text{nm}$$

钠原子第一电离能为 5.139eV，相当于$\infty p\to 3s$，即为主系的极限。

(3) 多电子原子光谱

氢原子和碱金属原子光谱中，只涉及一个电子发生跃迁。而有多个电子发生跃迁产生的光谱，则称为多电子原子光谱。由于多电子原子光谱中涉及的微观能态很多，所以光谱很复杂。以碳

原子基态的谱项和微观能态数说明多电子光谱中涉及较多能态，变得复杂的原因。

从前面的讨论，已知碳原子基态为 $2p^2$，有三个光谱项 ^1D，^3P，^1S。当 $L=2, S=0$ 时，$J=2$，所以有光谱支项 $^1D_2$，此支项能态在外磁场中可分裂成 $2J+1=5$ 个微观能态，它们的 m_J 分别为 0，±1，±2。当 $L=1, S=1$ 时，$J=2,1,0$，所以存在 $^3P_2$，$^3P_1$，$^3P_0$ 三个光谱支项，共有九种微观能态。当 $L=0, S=0$ 时，$J=0$，所以有支项 $^1S_0$，它只有 $2J+1=1$ 种微观能态。因此，碳原子基态存在三个光谱项，包括五个光谱支项，共有 15 种微观能态。根据洪特规则可得这些能态能量高低的关系，如图 2-11 所示，其中基态最稳定的能态的光谱项为 $^3P_0$。值得注意的是，原子的能态是各微观状态中各电子相互作用后总的结果，尽管微观状态数和微观能态数相同，但它们没有一一对应的关系。

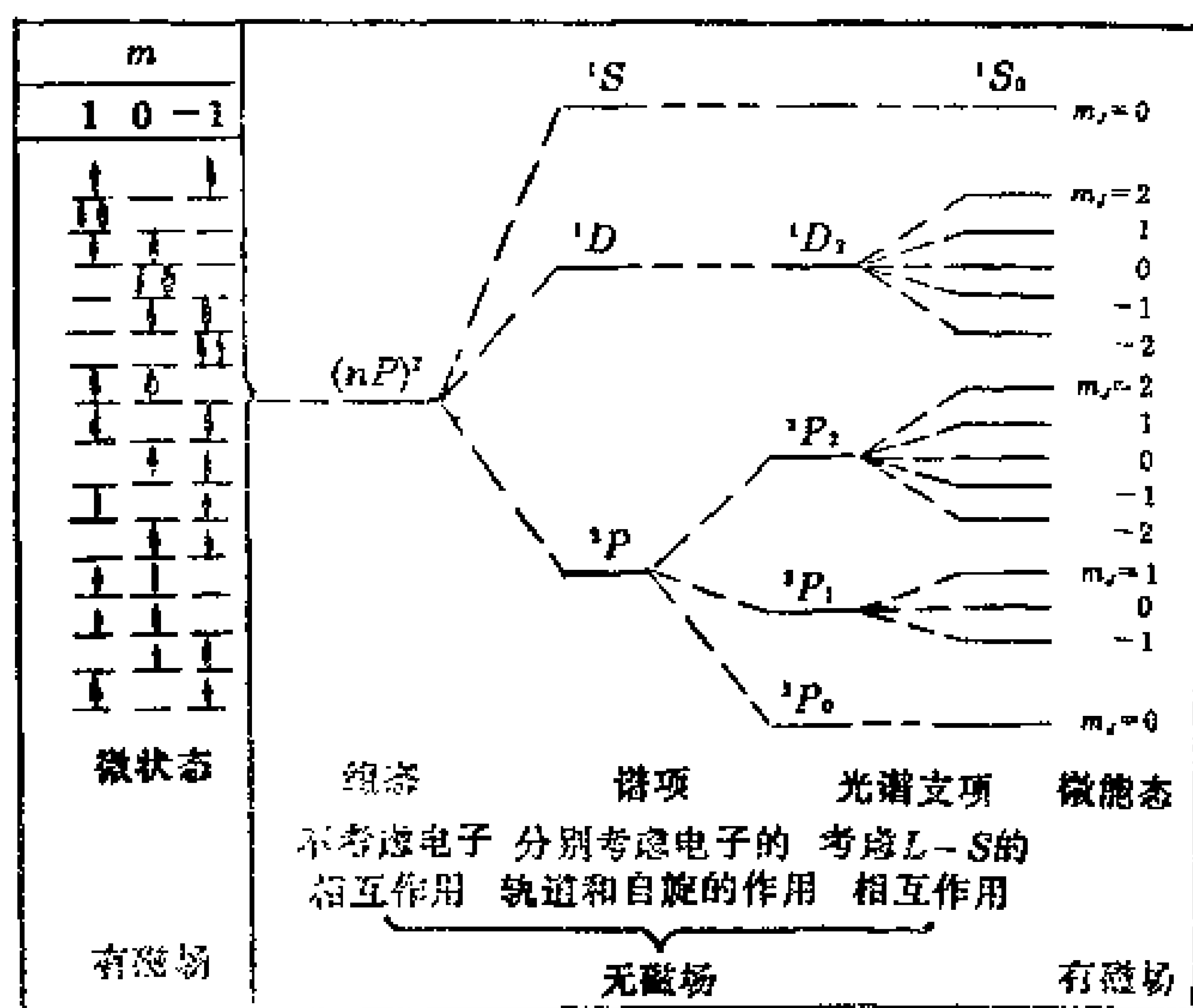


图 2-11　p^2组态的 15 种微观状态和 15 种微观能态

习 题 二

1. 计算氢原子基态到第一激发态跃迁时，光谱线的波数和波长(实验值$\tilde{\nu}$=82259.56cm^{-1}，λ=1215.664Å)。
2. 计算氢原子和He^+离子在 1s 态时电子离核的平均距离。
3. 试求氢原子的 1s 电子出现在 r=100pm 的球形界面内电子云的几率。利用积分公式：

$$\int x^n e^{\alpha x}\mathrm{d}x=\frac{x^n e^{\alpha x}}{\alpha}-\frac{n}{\alpha}\int x^{n-1}e^{\alpha x}\mathrm{d}x+c$$

4. 氢原子基态波函数为

$$\psi_{1s}=ce^{-r/a_0}$$

求 x、y、z 均为$a_0\to a_0+\frac{1}{100}a_0$ 小体积元内电子出现的几率(在该体积元内 ψ可近似作常数看待)。其中 $c=1/(\pi a_0^3)^{1/2}$。

5. 已知氢原子的

$$\psi_{2p_z}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)\exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right]\cos\theta$$

   (a) 原子轨道能 E。
   (b) 求原子轨道角动量$|M|$。
   (c) 求轨道角动量 M 和 Z 轴的夹角。
   (d) 求该轨道节面的个数、位置和形状。
6. 氢原子 1s 态的本征函数$\psi(r)=Ne^{-\alpha r}$，其中 N 和 α 为常数。
   (a) 求常数 α。
   (b) 求归一化常数 N。
   (c) 求该轨道能量本征值。
7. 已知某单电子原子轨道波函数

$$\psi=Nf(r)(3\cos^2\theta-1)$$

   (a) 求该轨道角动量本征值$|M|$。
   (b) 求轨道磁矩$|\mu|$。
8. 试用ψ_{1s}、ψ_{2p_z}和$\psi_{3d_{z^2}}$验证下式

$$\hat{M}^2\psi=l(l+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\psi$$

其中$\hat{M}^2$为角动量平方算符。

9. 根据电子云径向分布函数的定义，说明径向分布的特点是有$(n-l)$个极大值和$(n-l-1)$个极小值($r=0$、$r=\infty$点除外)。已知波函数的径向部分的多项式表达为

$$R_{n,l}(r)=\left(c_1+c_2\frac{r}{a_0}+\cdots+c_n\frac{r^{n-l-1}}{a_0}\right)\frac{r^l}{a_0}e^{-Zr/na_0}$$

其中c_1、$c_2\cdots c_n$为常数。

10. 试求氢原子ψ_{2p_z}轨道的电子云径向分布极大值离核的距离。

11. 写出B^{2+}离子的哈密顿算符的精确表达式。并说明各项的物理意义。

12. 求锂原子中电子的总能量(用斯莱特法计算有关的屏蔽常数)。

13. 写出钠和氟原子基态的组态以及碳原子激发态$c[1s^22s^22p^13p^1]$存在的光谱项和光谱支项符号。

14. 根据原子光谱的选律，说明铝原子基态$(3p^1)$至激发态$(3d^1)$跃迁时应有几条谱线。

3 双原子分子结构和性质

维持物质化学性质的基本微粒是分子，数以万计的物质分子是由一百多种原子组成的。显然，由不同种类、不同数量的原子构成的分子具有不同的性质，而相同种类和数量的原子以不同方式构成的分子，它们的性质也可能是截然不同的，甚至同一元素以不同结合方式构成的物质，也可以有完全不同的性质。例如，石墨和金刚石的性质差异很大，但它们都是由碳原子构成的物质。因此，要了解物质分子的性质，首先要从原子间是如何结合成分子的入手。原子间结合成分子的结合力，称之谓化学键。分子间凝聚成聚集态的作用力，称为分子间力。

研究化学键的理论方法主要有海特勒(*Heitler*)和伦敦(*London*)的价键理论，它成功地处理了H_2分子结构，并由鲍林(*Pauling*)提出的杂化轨道方法，发展了价键理论。以后发展起了分子轨道理论，在讨论有机共轭分子结构时，取得重大成功，成为当代化学键理论的中心。配位场理论则是根据配位化合物结构的特征发展起来的。

本章的任务是掌握分子轨道理论方法，研究双原子分子的结构和性质。

3.1 变 分 法

在多电子原子或多电子分子中，由于其薛定锷方程不易求解，常用各种近似计算法。特别是在求分子轨道时，常用变分法。该方法可以不用直接求解方程而得到体系基态和一些较低激发态的波函数和能量的近似解。

3.1.1 变分法原理

在薛定锷方程不易求解时，由量子力学基本假定的讨论可知，

可以通过一个积分式的求解，得到体系的能量平均值(即式1-26)。

$$\langle E\rangle=\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau/\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau$$

要求出积分值，必须知道波函数。假定波函数ψ是一些已知波函数$\phi_1,\phi_2,\cdots$和一些与坐标无关的参数$c_1,c_2,\cdots$组成的，称为变分函数

$$\psi=\psi(\phi_1,\phi_2,\cdots,c_1,c_2,\cdots)$$

代入式(1-26)，经积分后得

$$\langle E\rangle=f(c_1,c_2,\cdots)$$

可见能量平均值是这些参数的函数。因为，基态能量E_0总是小于、至多等于平均能量

$$\langle E\rangle\geqslant E_0$$

所以可以调节待定参数$c_1,c_2\cdots$，来确定体系基态能量的近似值和波函数。

为使$\langle E\rangle$最接近于基态能量，可以通过$\partial\langle E\rangle/\partial c_i=0$的方法确定$c_1,c_2,\cdots$，从而得到能量(基态)的近似值和波函数。这就是变分法。

例 1 已知氢原子1*s*态波函数是r的函数，试用变分法求1*s*态能量和波函数。

解： 假设变分函数$\psi=A\exp(-cr)$，其中A为归一化常数，c为参变数。体系哈密顿算符$\hat{H}=-(\hbar^2/2\mu)[(1/r)\mathrm{d}/\mathrm{d}r(r^2\mathrm{d}/\mathrm{d}r)]-e^2/4\pi\varepsilon_0r=-(\hbar^2/2\mu)[\mathrm{d}^2/\mathrm{d}r^2+(2/r)\mathrm{d}/\mathrm{d}r]-e^2/4\pi\varepsilon_0r$。

$$\langle E\rangle=\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau/\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau$$

$$\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau=A^2\int_0^\infty r^2\exp(-cr)\hat{H}\exp(-cr)\mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi$$

$$=A^24\pi\left\{\int_0^\infty(-\hbar^2c^2/2\mu)r^2\exp(-2cr)\mathrm{d}r+\int_0^\infty[(\hbar^2c/\mu)-(e^2/4\pi\varepsilon_0)]r\exp(-2cr)\mathrm{d}r\right\}$$

$$=A^2[(h^2/8\pi\mu c)-(e^2/4\varepsilon_0c^2)]$$

$$\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau=A^24\pi\int_0^\infty r^2\exp(-2cr)\mathrm{d}r=A^2(\pi/c^3)$$

$$\langle E\rangle=(h^2c^2/8\pi^2\mu)-(e^2c/4\pi\varepsilon_0)$$

$$d\langle E\rangle/dc=(h^2c/4\pi^2\mu)-(e^2/4\pi\varepsilon_0)=0$$

$$c=\pi\mu e^2/\varepsilon_0h^2=1/a_0$$

代入$\langle E\rangle$式后，得到E_0的近似值

$$E_0=-\mu e^4/8\varepsilon_0^2h^2$$

这正是1s轨道的能量值。再用归一化求出A值

$$\int\psi^*\psi d\tau=A^2(\pi/c^3)=A^2(\varepsilon_0^3h^6/\pi^2\mu^3e^6)=1$$

$$A=(\pi^2\mu^3e^6/\varepsilon_0^3h^6)^{1/2}=(1/\pi)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}$$

$$\psi_{1s}=(1/\pi)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}\exp(-r/a_0)$$

由上计算可见，只要选择好变分函数的形式，近似值将和真实值非常接近。

3.1.2 线性变分法

若选用的变分函数的形式为一些已知函数的线性组合，组合系数就是参变数，这种变分法即为线性变分法。在分子轨道的求解时，常用线性变分法。

变分函数为

$$\psi=c_1\phi_1+c_2\phi_2+\cdots+c_n\phi_n=\sum_{i=1}^{n}c_i\phi_i$$

$$\langle E\rangle=\int(\sum c_i\phi_i)\hat{H}(\sum c_i\phi_i)d\tau\Big/\int(\sum c_i\phi_i)^2d\tau$$

可以由$\partial\langle E\rangle/\partial c_i=0$求出基态和较低的几个激发态的能量近似值和近似波函数。

3.2 H_2^+的结构和共价键本质

在实验中已证实了H_2^+的存在，并测定出键长为106pm，键的解离能为255kJ·mol^{-1}。它是一个最简单的分子，含有两个氢原子核和一个电子，是一个单电子分子。可以通过对单电子分子的讨论，引出分子轨道理论的一般方法。

3.2.1 H_2^+的薛定锷方程及变分法求解

H_2^+中有两个相距为R的原子核和一个距离两个核分别为r_a、

r_b的电子，如图 3-1 所示。这个体系的薛定锷方程在用了原子单位后可表示为

$$[-(1/2)\nabla^2-1/r_a-1/r_b+1/R]\psi=E\psi$$

由于电子的质量比核小得多，运动速度比核快得多，因此，核可以看作是不动的，电子则绕核运动。由此得到，上述哈密顿算符中只有电子的动能项，没有核的动能项，而且 R 为常数，两核排斥能项 $1/R$ 为常数，选择不同的 R 时，波函数和能量不同，最低能量对应的 R 值即为 H_2^+的平衡核间距 R_e。

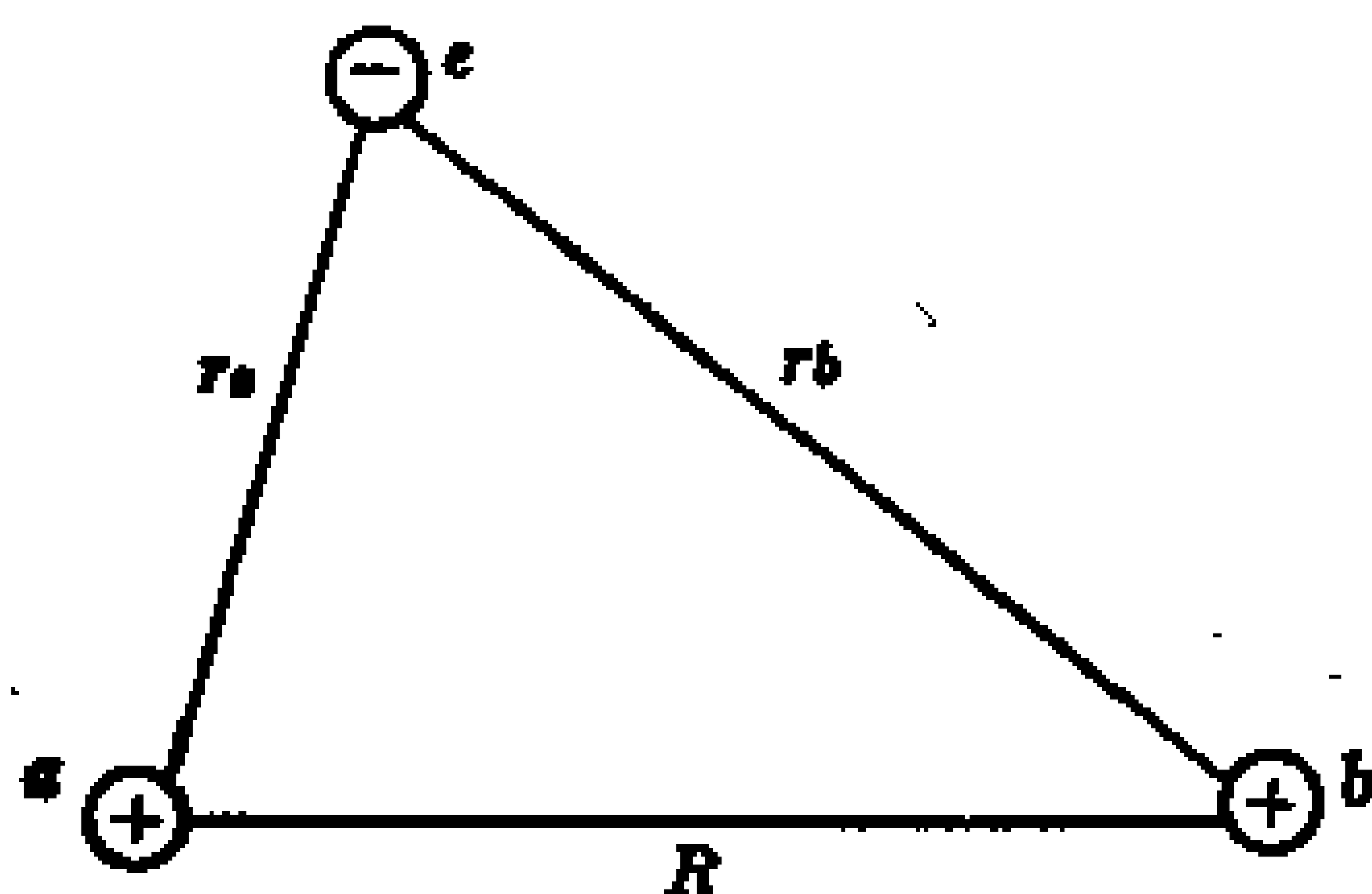


图 3-1 氢分子离子的坐标

用线性变分法求解 H_2^+的波函数和能量时，可以用两个氢原子的基态波函数的线性组合来作为变分函数。因为电子出现在A核附近时，主要受到 A 核的吸引，如同一个氢原子 a 的 $\phi_{a,1s}$，当电子出现在 B 核附近时，同样相当于一个氢原子 b 的ϕ_{b1s}，这两种可能性同时存在，所以根据状态叠加原理，用它们的线性组合作为H_2^+的变分函数

$$\psi=c_a\phi_a+c_b\phi_b$$

其中$\phi_a=(1/\pi)^{1/2}\exp(-r_a)$，$\phi_b=(1/\pi)^{1/2}\exp(-r_b)$。根据变分法原理

$$\langle E\rangle=\int(c_a\phi_a+c_b\phi_b)\hat{H}(c_a\phi_a+c_b\phi_b)\,d\tau\Big/\int(c_a\phi_a+c_b\phi_b)^2d\tau$$

令：

$$H_{aa}=\int\phi_a\hat{H}\phi_a d\tau=H_{bb}=\int\phi_b\hat{H}\phi_b d\tau \tag{3-1}$$

$$H_{ab}=\int\phi_a\hat{H}\phi_b d\tau=H_{ba}=\int\phi_b\hat{H}\phi_a d\tau \tag{3-2}$$

$$S_{aa}=\int\phi_a\phi_a\mathrm{d}\tau=S_{bb}=\int\phi_b\phi_b\mathrm{d}\tau \quad (3\text{-}3)$$

$$S_{ab}=\int\phi_a\phi_b\mathrm{d}\tau=S_{ba}=\int\phi_b\phi_a\mathrm{d}\tau \quad (3\text{-}4)$$

由于 H_2^+ 中两核是相同的，所以 $H_{aa}=H_{bb}$，$H_{ab}=H_{ba}$，而且ϕ_a和ϕ_b已归一化，所以 $s_{aa}=s_{bb}=1$。将式(3-1)至(3-4)代入后可得

$$\langle E\rangle=(c_a^2H_{aa}+c_b^2H_{bb}+2c_ac_bH_{ab})/(c_a^2S_{aa}+c_b^2S_{bb}+2c_ac_bS_{ab}) \quad (3\text{-}5)$$

即为

$$\langle E\rangle=(c_a^2H_{aa}+c_b^2H_{bb}+2c_ac_bH_{ab})/(c_a^2+c_b^2+2c_ac_bS_{ab}) \quad (3\text{-}6)$$

由 $\partial\langle E\rangle/\partial c_a=0$可得

$$c_a(H_{aa}-E)+c_b(H_{ab}-ES_{ab})=0 \quad (3\text{-}7)$$

由 $\partial\langle E\rangle/\partial c_b=0$可得

$$c_a(H_{ab}-ES_{ab})+c_b(H_{aa}-E)=0 \quad (3\text{-}8)$$

式(3-7)和式(3-8)为c_a和c_b的线性齐次方程组，称为久期方程组。该方程存在非零解的必要条件是：方程组中 c_a和c_b的系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E, & H_{ab}-ES_{ab} \\ H_{ab}-ES_{ab}, & H_{aa}-E \end{vmatrix}=0 \quad (3\text{-}9)$$

此行列式称为久期行列式，它的解有两个

$$E_1=(H_{aa}+H_{ab})/(1+S_{ab}) \quad (3\text{-}10)$$

$$E_2=(H_{aa}-H_{ab})/(1-S_{ab}) \quad (3\text{-}11)$$

将E_1代回久期方程组，可得 $c_a=c_b$，相应波函数$\psi_1=c_a(\phi_a+\phi_b)$。将$E_2$代回久期方程组，可得 $c_a=-c_b$，相应波函数 $\psi_2=c_a'(\phi_a-\phi_b)$。

分别对 ψ_1和 ψ_2求归一化系数，得到两个归一化波函数

$$\psi_1=(2+2S_{ab})^{-1/2}(\phi_a+\phi_b) \quad (3\text{-}12)$$

$$\psi_2=(2-2S_{ab})^{-1/2}(\phi_a-\phi_b) \quad (3\text{-}13)$$

3.2.2 H_{aa}、H_{ab}、S_{ab}的意义和H_2^+的结构

H_{aa}称为库仑积分，又称 α 积分，它的表达式为

$$H_{aa}=\int\phi_a\hat{H}\phi_a\mathrm{d}\tau=\int\phi_a[-(1/2)\nabla^2-1/r_a-1/r_b+1/R]\phi_a\mathrm{d}\tau$$

$$= \int \phi_a [-(1/2)\nabla^2 - 1/r_a] \phi_a d\tau + (1/R) \int \phi_a^2 d\tau$$
$$- \int \phi_a (-1/r_b) \phi_a d\tau$$
$$= E_{H_{1s}} + 1/R - \int (\phi_a^2 / r_b) d\tau$$
$$= E_{H_{1s}} + J$$

E_{H1s}为氢原子 1s 态的能量，$J = 1/R - \int (\phi_a^2/r_b) d\tau$。

H_{ab}称为交换积分，又称 β 积分，它的表达式为

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = \int \phi_a [-(1/2)\nabla^2 - 1/r_b] \phi_b d\tau + (1/R) \int \phi_a \phi_b d\tau$$
$$- \int (\phi_a \phi_b / r_a) d\tau$$
$$= E_{H_{1s}} S_{ab} + (1/R) S_{ab} - \int (\phi_a \phi_b / r_a) d\tau$$
$$= E_{H_{1s}} S_{ab} + K$$

其中 $K = (1/R) S_{ab} - \int (\phi_a \phi_b / r_a) d\tau$，$K$ 为负值，S_{ab}为正值，E_{H1s}等于 -13.6eV，所以 H_{ab} 为负值。H_{ab}和 S_{ab}有关。

S_{ab}称为重叠积分，又称 S 积分，表达式为

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$$

当 $R=0$ 时，$\phi_a = \phi_b$，即 $S_{ab}=1$，当 $R \to \infty$时，两氢原子轨道相距很远，不发生重叠，所以在空间任意一个区域内ϕ_a和ϕ_b至少一个为 0（不出现），$S_{ab} \to 0$。可见 S_{ab}是与 R 有关的函数，决定了两原子轨道的重叠大小，其数值在 1 至 0 之间。

将上述 H_{aa}、H_{ab}、S_{ab}代入式(3-11)和式(3-12)，可得

$$E_1 = E_{H_{1s}} + (J+K)/(1+S) \qquad (3\text{-}14)$$

$$E_2 = E_{H_{1s}} + (J-K)/(1-S) \qquad (3\text{-}15)$$

由于J、K、S都是核间距R的函数，可以给出它们与R的具体关系为

$$J = (1 + 1/R)\exp(-2R)$$
$$K = (1/R - 2R/3)\exp(-R)$$
$$S = (1 + R + R^2/3)\exp(-R)$$

若将能量随核间距变化关系画出曲线，即为图 3-2 所示。由图可见，E_1随 R 变化有一最低点，说明，当两个原子核相互靠近时，产生吸引能，体系能量随之降低，直至最低点，这点的核间距 R_e，相当于 H_2^+的平衡核间距，经过该点后，随 R 减小，能量很快上升，说明，此时两原子核间排斥力为主。E_2随 R 减小是不断升高的，说

明，ψ_2对应的 H_2^+ 排斥态。当 $R\to\infty$时，E_1和 E_2都趋于 0 ，即两原子间没有相互作用能，能量只是原来孤立的 1s 态能量。

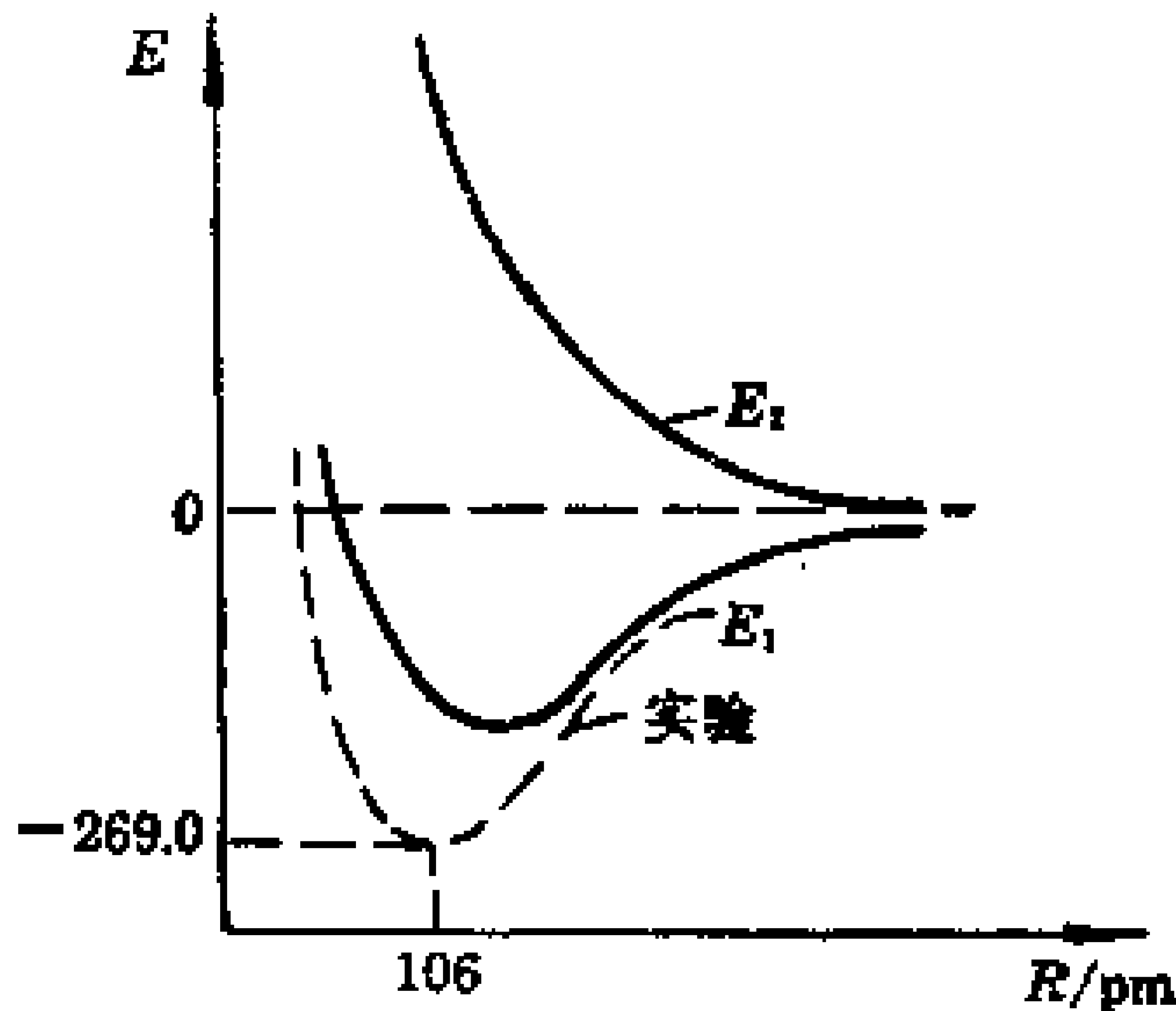


图 3-2　H_2^+的能量曲线($H+H^+$能量为0)

3.2.3　共价键的本质

为便于定性理解，对式(3-11)和式(3-12)作近似分析。由于S积分值很小，忽略不计；α积分近似等于 E_{H1s}，那么得到$E_1=E_{H1s}+\beta$，$E_2=E_{H1s}-\beta$。其中 β 为负值，所以有

$$E_1<E_{H1s}<E_2$$

它们的关系可表示为图 3-3。E_1能量低于 E_{H1s}，对应的ψ_1称为成键分子轨道，描述的是 H_2^+的基态。E_2能量高于E_{H1s}，对应的ψ_2称为反键分子轨道，描述的是 H_2^+的一个激发态。H_2^+的形成，是由于一个电子进入了ψ_1轨道，能量降低而稳定。

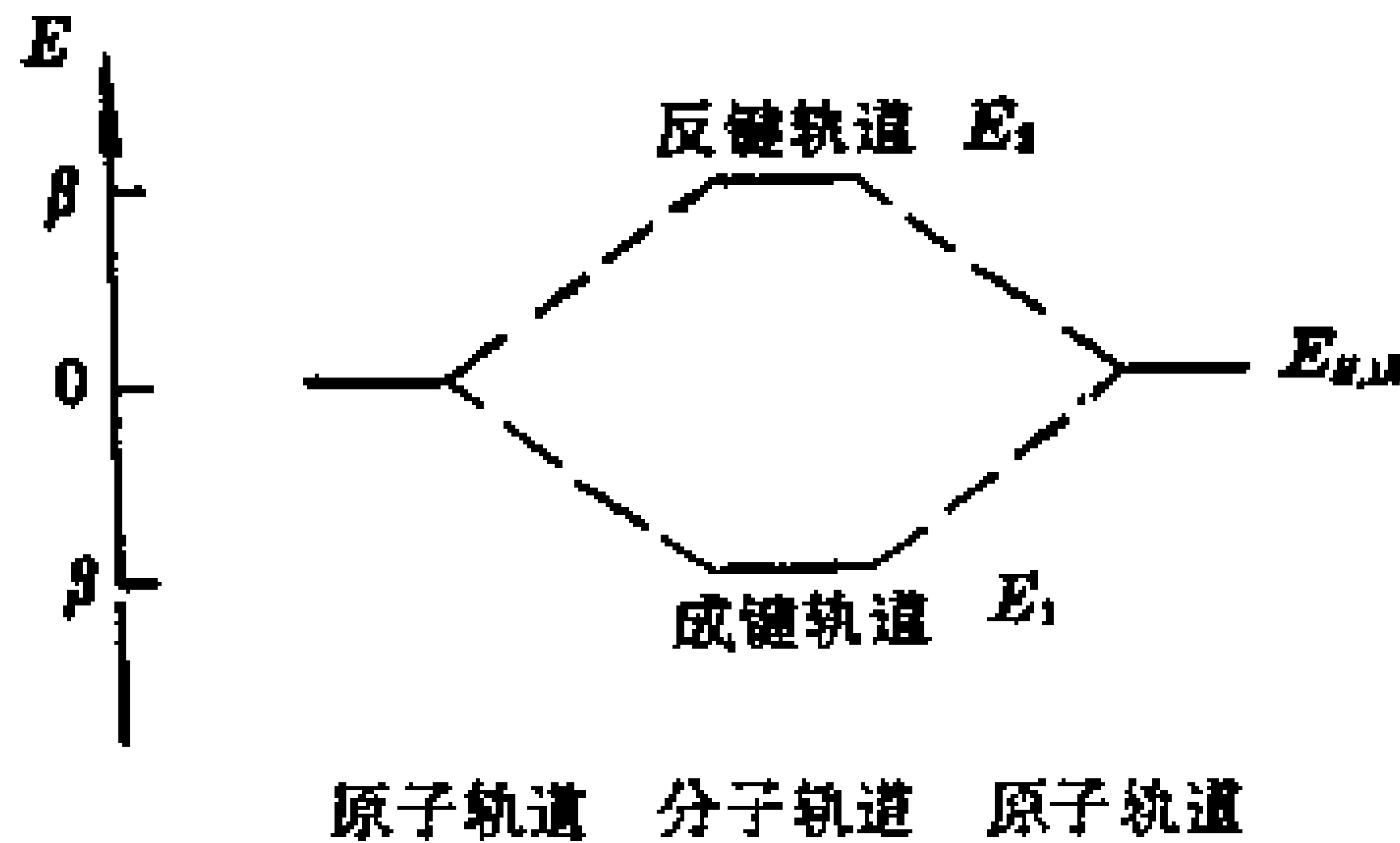


图 3-3　分子轨道和原子轨道能量关系(同核双原子分子)

从图 3-4 中可见，ψ_1^2和ψ_2^2的电子云等密度线示意图，它们是由两个 1s 轨道叠加而成的。成键轨道 ψ_1 图形中，两原子核间几率密度增加，是一种吸引态 σ_{1s}，反键轨道ψ_2图形中，两核间电子云几率密度减小，出现一个节面，是一种排斥态σ_{1s}^*。

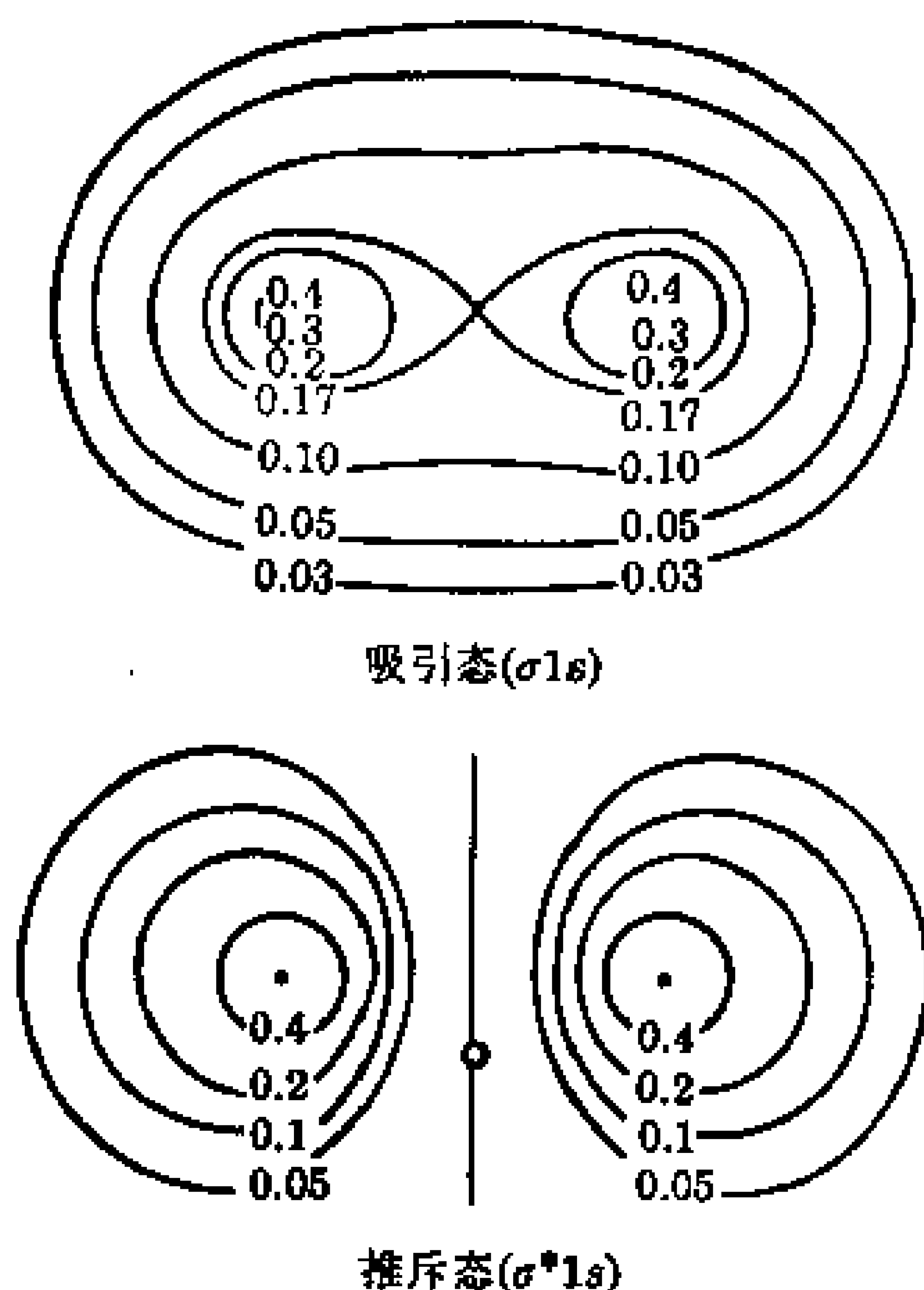


图 3-4 H_2^+ 的两种状态的电子云等密度线

由上讨论可见，电子进入成键轨道后，由于两核间电子云密度的增加，它们同时受到两原子核的吸引，将两原子核结合在一起，体系能量降低，形成共价键。因此，共价键的形成，从本质讲，是由子原子轨道间的相互重叠形成分子轨道的结果。

3.3 分子轨道理论和双原子分子结构

3.3.1 分子轨道理论要点

H_2^+是最简单的一个分子，其它所有分子都有不止一个电子。为了方便，将 H_2^+成键的一般原理推广，可以得到一般的分子轨道理论，将其主要内容归纳为如下三点：

（1）分子轨道的概念

分子中的每个电子是在各原子核及其它电子的平均势场中运动的，第 i 个电子的运动状态用波函数ψ_i描述，ψ_i就称为分子轨道。

当用了平均势场的概念后，各电子势能函数只与其本身坐标

有关，这样，体系的哈密顿算符就可表示为各电子的哈密顿算符之和$\hat{H}=\sum_i \hat{H}_i$，方程经分离变量后，可得到第i电子薛定锷方程$\hat{H}_i\psi_i=E_i\psi_i$。解方程得到一系列分子轨道$\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$，和相应能量$E_1,E_2,\cdots,E_n$。分子的总的波函数为各单电子波函数的乘积$\psi=\prod_i \psi_i$，总能量为各分子轨道能之和$E=\sum_i E_i$。

(2) 分子轨道的形成

分子轨道是近似地由原子轨道线性组合(LCAO)得到；有多少个原子轨道组合，便能得到多少个分子轨道，其中能量比原子轨道低的，称为成键分子轨道，能量比原子轨道高的称反键分子轨道，能量不变的轨道的称为非键轨道。组合成分子轨道的原子轨道之间必须满足成键三原则：

1) 能量相近原则　　有效地组合分子轨道的原子轨道之间能量必须相近，而且愈相近，成键效应愈强。

设有两原子轨道ϕ_a和ϕ_b，而且对应的能量不同$E_a<E_b$，对式(3-9)久期行列式的解应为

$$(H_{aa}-E)(H_{bb}-E)=(H_{ab}-ES_{ab})^2$$

作一些近似考虑，$S_{ab}=0, H_{aa}=E_a, H_{bb}=E_b, H_{ab}=\beta$，则

$$(E_a-E)(E_b-E)-\beta^2=0$$

解为　　$E=(E_a+E_b)/2\pm[(E_b-E_a)^2/4+\beta^2]^{1/2}$

令　　$B=[(E_b-E_a)^2/4+\beta^2]^{1/2}-(E_b-E_a)/2$

代入后得

$$E=(E_a+E_b)/2\pm[B+(E_b-E_a)/2]$$

相应的两个解为

$$E_1=E_a-B,\qquad E_2=E_b+B$$

因为$B>0, E_b>E_a$，所以$E_2>E_b>E_a>E_1$，可用图3-5表示它们的关系。由图可见，成键轨道的能量比原子轨道中能量低的轨道的能量还要低，反键轨道的能量比原子轨道中能量高的还要高。并且E_a和E_b相差愈大，B值愈小，成键效应愈弱，当E_a和E_b能量相近时，才有较大的成键效应，当E_a等于E_b时，$B=\beta$，即和同核双原子分子一样，具有最大的成键效应。若将E_1和E_2代入式(3-7)和

式(3-8)久期方程中去，则可有进一步的定性解释。

$$c_a(H_{aa}-E)+c_b(H_{ab}-ES_{ab})=0$$
$$c_a(H_{ab}-ES_{ab})+c_b(H_{bb}-E)=0$$

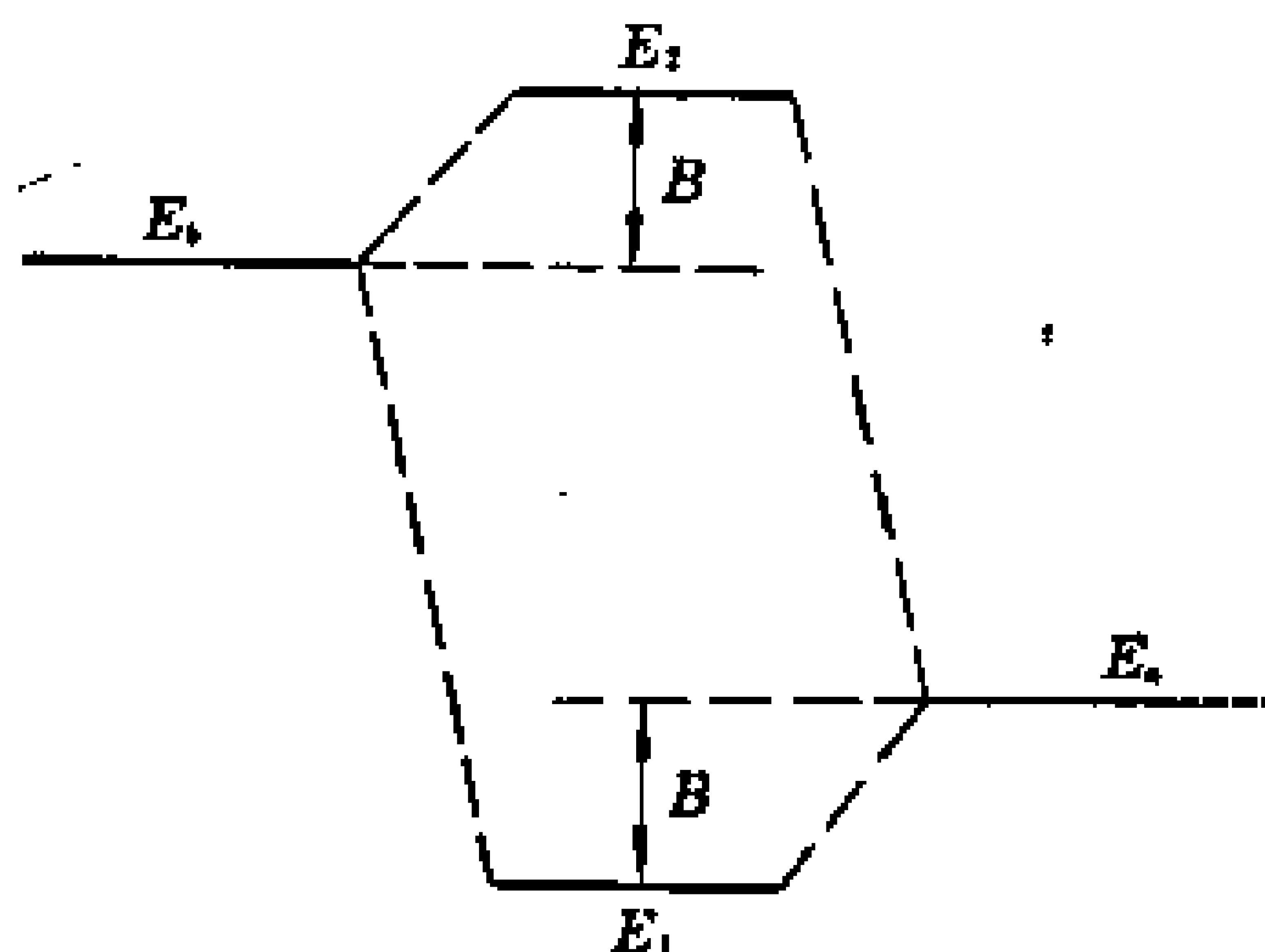


图 3-5 轨道能级图

在式(3-7)中代入 E_1，则

$$c_a(E_a-E_a+B)+c_b\beta=0$$
$$|c_a/c_b|>|\beta/B|,$$

因为$|\beta|>|B|$，所以

$$c_a^2>c_b^2$$

代入对应的成键分子轨道$\psi_{成}=c_a\phi_a+c_b\phi_b$，由假定Ⅳ可知，在成键轨道中能量低的原子轨道($\phi_a$)的成份比较大(或称为贡献较大)。同样，在式(3-8)中代入 E_2，可得

$$c_a'^2<c_b'^2$$

代入对应的反键分子轨道$\psi_{反}=c_a'\phi_a+c_b'\phi_b$，可知，在反键轨道中能量高的原子轨道($\phi_b$)占的成份较大。当$E_a$和$E_b$能量相差很大时，$c_a^2\gg c_b^2$，$c_a'^2\ll c_b'^2$成键轨道基本上是原子轨道中能量低的轨道，反键轨道基本上是原子轨道中能量高的轨道，因此不能有效成键。当$E_a=E_b$时，$c_a^2=c_b^2$，$c_a'^2=c_b'^2$，和同核双原子分子一样，有最大成键效应。

例如，HF 分子中H 原子的 1s 轨道(－13.6eV)和 F 原子中2p轨道(－17.4eV)能量最相近(F 原子的 1s 轨道能级为－694eV)，

它们组合成分子轨道，在成键轨道上的电子由于 $2p$ 轨道能量低的原故而偏向于 F 原子一边，形成极性共价键。

2）轨道最大重叠原则　原子轨道相互重叠生成分子轨道时，它们重叠愈大，成键效应愈大。

重叠愈大，β 积分绝对值愈大，成键时体系能量降低的较多。由此可知，原子轨道成键是按重叠最大的方向进行的，这就是共价键具有方向性的原因之一。

3）对称性匹配原则　原子轨道同号重叠（"+"号表示）时，产生成键轨道，能量降低，异号重叠（"-"号表示）时，产生反键轨道，能量升高，一般成键轨道和反键轨道是同时出现的，这样的重叠称对称性匹配。若两原子轨道重叠时，同时有同号重叠区和异号重叠区（如 s 轨道按 x 方向与 p_z 轨道的重叠）时，由于成键作用和反键作用相互抵消，不是有效重叠，不能生成分子轨道，称为对称性不匹配。图3-6示出一些轨道的重叠情况。

成键三原则中，对称性匹配条件最重要，只有对称性匹配的轨道之间才能组合成分子轨道，得到的分子轨道能量高低，则可由前两个原则决定。

（3）分子中的电子排布

有了分子轨道后，分子中的电子则按能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则依次增填到各分子轨道上，得到分子的组态表示。

3.3.2　分子轨道图形特点和分类

规定分子的键轴为坐标系的 Z 轴。按照分子轨道沿分子键轴分布的图形特点，可将分子轨道分为 σ 轨道，π 轨道和 δ 轨道三种，图 3-9 示出一些分子轨道的特点。

对键轴轴对称的分子轨道，称为 σ 轨道。由两个 ns 轨道组合成的成键轨道用 σ_{ns}表示，对应的反键轨道用σ_{ns}^*表示。由两个np_z轨道组成的两个分子轨道，分别表示为 σ_{np_z}和 $\sigma_{np_z}^*$。由一个 s 和一个 p 轨道组成的两个分子轨道，分别表示为 σ_{sp}和 σ_{sp}^*。

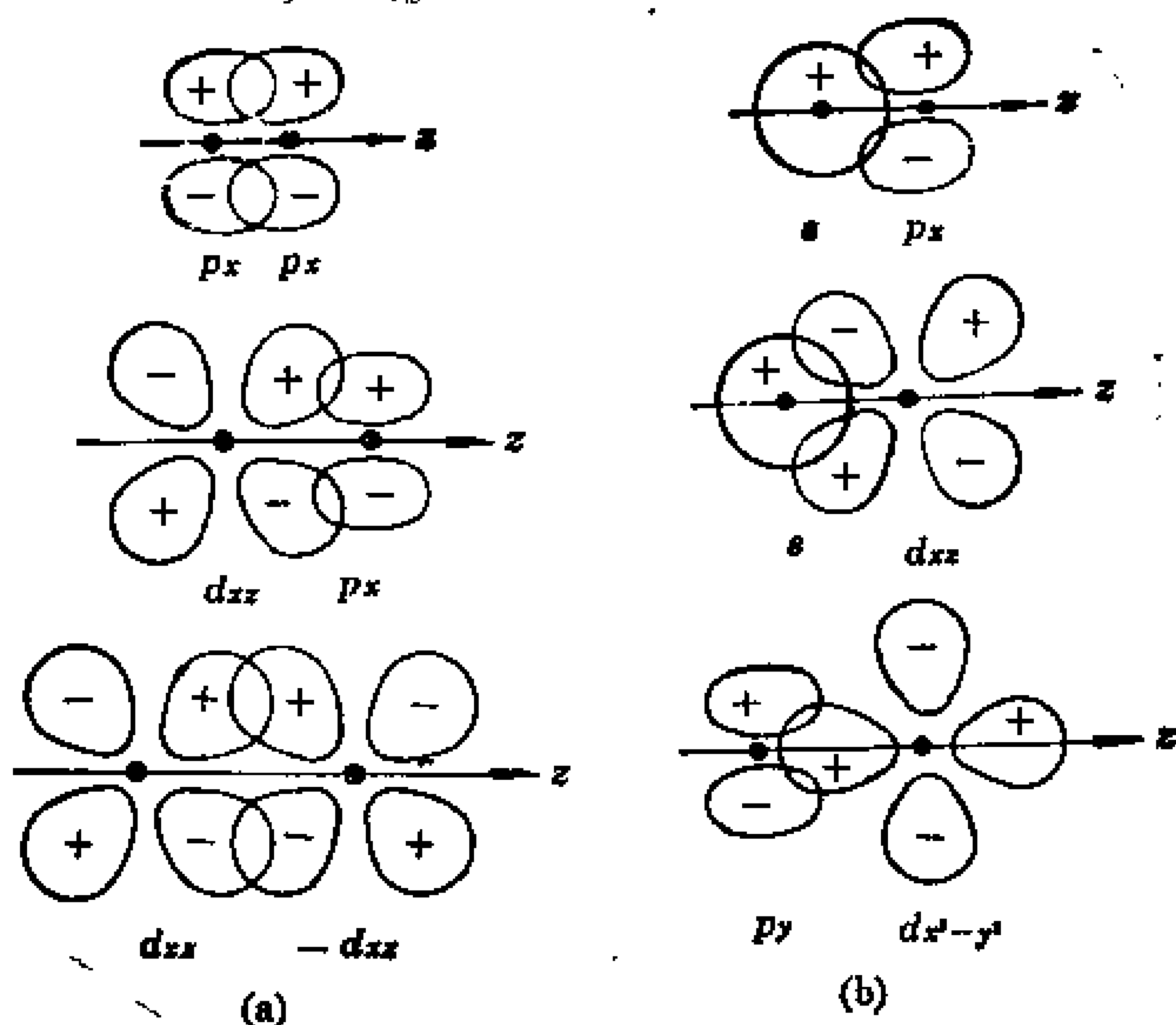


图 3-6 轨道重叠的对称性条件

(a) 对称性匹配 (b) 对称性不匹配

在 σ 轨道上的电子称为 σ 电子，由 σ 轨道上的电子带来的稳定性形成的共价键，称为 σ 键。图 3-7 示出 H_2^+、H_2和 He_2^+通过 σ 键形成分子的情况。H_2^+中一个电子占据 σ 轨道，形成共价键，称为 σ 单电子键，H_2中两个电子占据 σ 轨道，形成共价键，称为 σ 双电子键，He_2^+中两个电子占据 σ 轨道，一个电子占据σ^*轨道，这种键称为 σ 叁电子键。定义分子的净成键电子对数为键级，代表了共价键的强弱，因此，H_2的键级为 1，H_2^+的键级为 0.5，He_2^+中由于一个反键电子升高的能量抵消了一个成键电子降低的能量，所以净成键电子对数为 0.5，键级为 0.5。可见 H_2较稳定，H_2^+和 He_2^+不太稳定。假定 He_2分子存在，则其中两个反键电子的能量升高值抵消了两个成键电子的能量降低值，所以键级为 0，这就是惰性气体分子只能是单原子分子的原因。

当分子轨道通过分子键轴存在一个反对称面(节面)时，称为 π 轨道。两个 p_x轨道或两个 p_y轨道，由于它们的极大值方向垂直

于分子键轴(Z 轴)，所以可以侧面重叠生成相应的π_{np}成键轨道和π^*_{np}反键轨道。

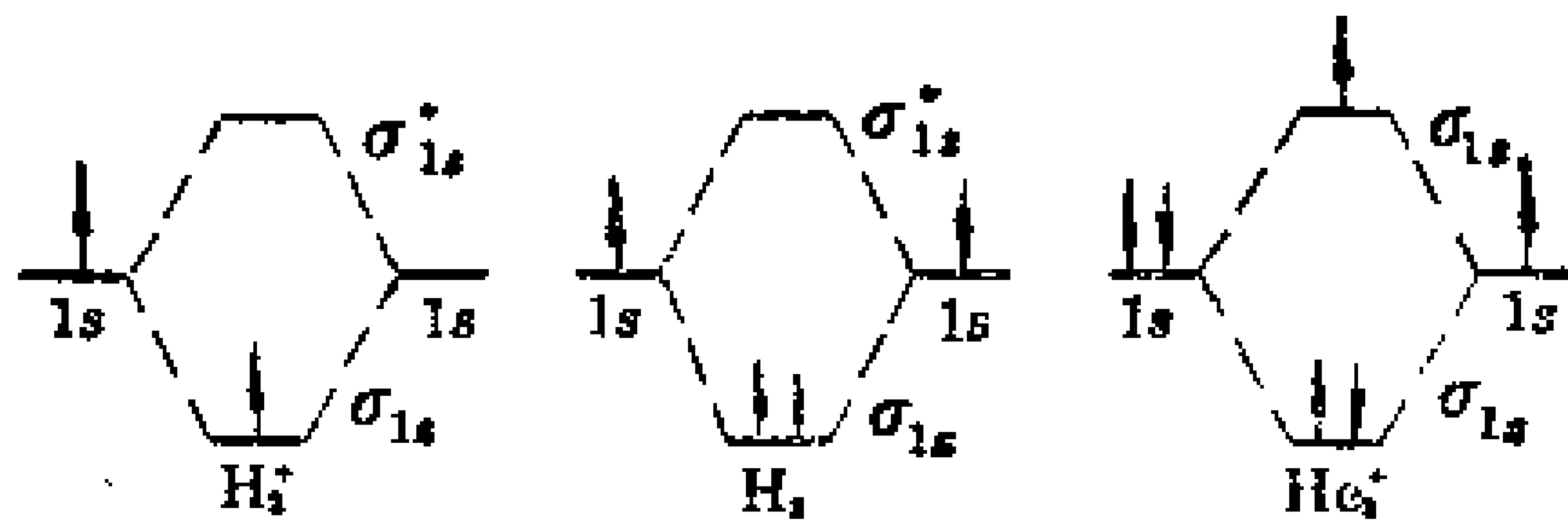


图 3-7 H_2^+，H_2和He_2^+的电子排布图

π 轨道上的电子称为 π 电子，π 电子带来的能量稳定性形成的共价键称为 π 键。π_{2p_x}和π_{2p_y}以及$\pi^*_{2p_x}$和$\pi^*_{2p_y}$由于图形相同，只在空间方向上差 90°，所以能量是相同的。同样可以用键级来衡量 π 键的强弱。

通过键轴存在两个反对称面(节面)时，称为 δ 轨道。如两个d_{xy}轨道沿 Z 轴方向重叠，两个$d_{x^2-y^2}$轨道沿 Z 轴方向重叠，组成的分子轨道就是 δ 轨道和 δ* 轨道。在一些过渡金属化合物中，有这种分子轨道。

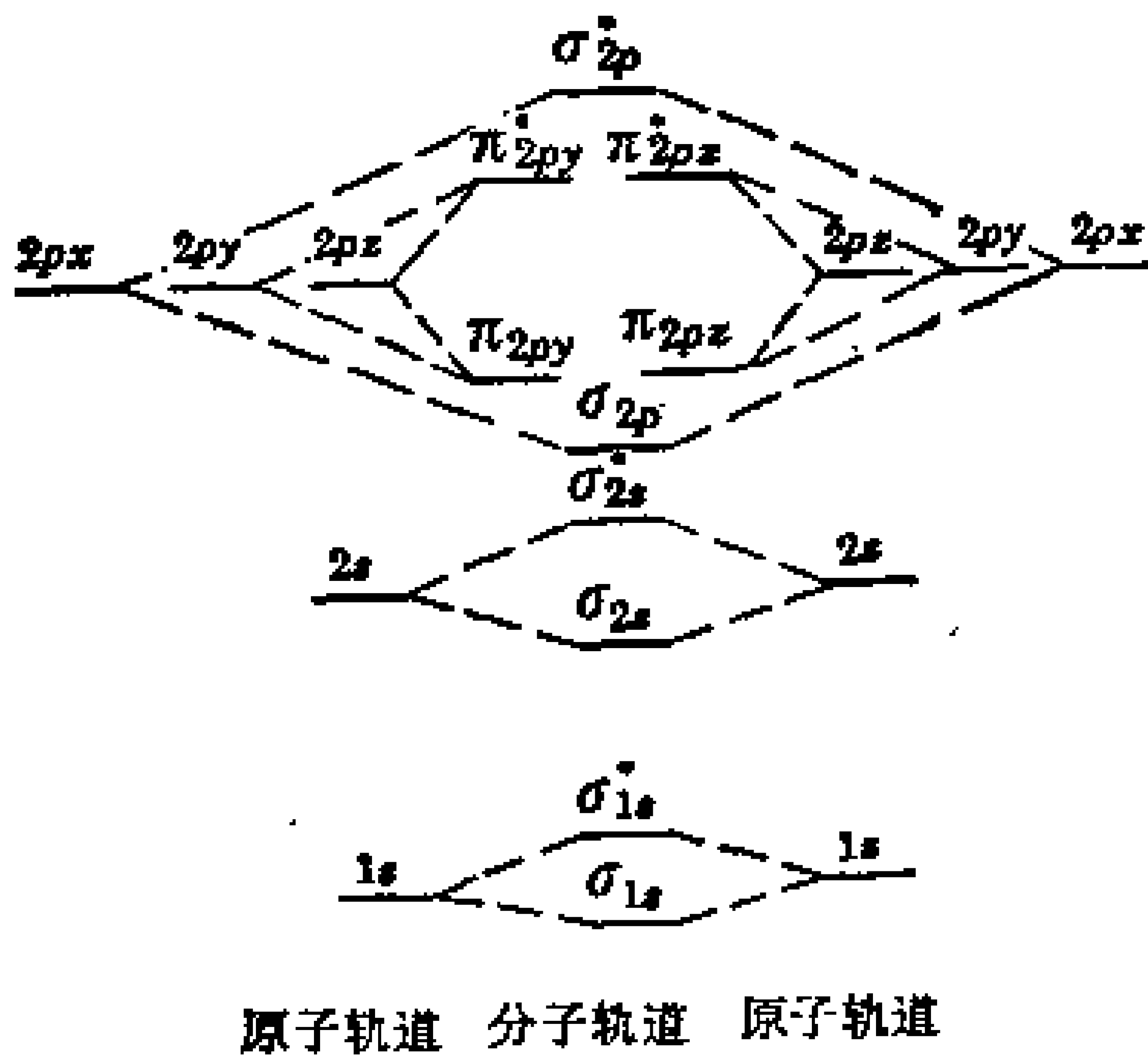


图 3-8 分子轨道能级示意图

图 3-8 中表示了两原子的轨道组合成的分子轨道的一般能量

高低次序。分子中的电子排列到各分子轨道上的表达式，称为分子的电子组态，简称分子的组态。例如H_2基态的组态为(σ_{1s}^2)，He_2^+基态的组态为($\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*1}$)。

3.3.3 同核双原子分子结构

已知H_2基态组态为σ_{1s}^2，键级为1，说明两个H原子由一个σ键相连。F_2分子中共有18个电子，按规则依次增填到各分子轨道中后，得到其基态的电子组态为

$$F_2[\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*2}\pi_{2p_y}^{*2}]$$

由于σ_{1s}^2和σ_{1s}^{*2}中两对电子能量相消，σ_{2s}^2和σ_{2s}^{*2}以及$\pi_{2p_x}^2$和$\pi_{2p_x}^{*2}$、$\pi_{2p_y}^2$和$\pi_{2p_y}^{*2}$的电子能量都相消，所以分子中净成键的电子为$\sigma_{2p_z}^2$中两个电子，分子键级为1，存在一个σ键。分子中的电子全都配对，是一种反磁性分子。其中σ_{1s}^2和σ_{1s}^{*2}是一对内层轨道上的电子，它们的能量相消，所以在表示分子组态时，通常可以不必写出。

O_2分子中共有16个电子，按规则填入分子轨道后，其基态的电子组态为

$$O_2[\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*1}\pi_{2p_y}^{*1}]$$

由于$\pi_{2p_x}^*$和$\pi_{2p_y}^*$是能量简并的，所以两个电子应自旋平行分占两个轨道。其中σ_{2s}^2和σ_{2s}^{*2}两对电子能量相消，$\pi_{2p_x}^2$和$\pi_{2p_x}^{*1}$构成一个叁电子π键，$\pi_{2p_y}^2$和$\pi_{2p_y}^{*1}$构成另一个叁电子π键，因此两个O原子间存在一个σ键和两个叁电子π键，分子键级等于2。两个自旋平行电子的存在，证明了O_2是一种顺磁性分子(电子没有完全配对)。从键能角度看，O_2相当于是双键，分子的结构式可表示为 O$\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{—}}$O 。

N_2分子中N原子的$2p$轨道上电子的能量与$2s$轨道上电子的能量差别不是很大，所以2个N原子中的2个$2p_z$轨道和2个$2s$轨道将共同组合生成分子轨道，结果使一般的分子轨道能量次序(图3-8所示)发生变化，相当于原来的σ_{2s}、σ_{2s}^*能量降低一些，σ_{2p_z}和$\sigma_{2p_z}^*$能量升高一些，如图3-9所示。由于σ_{2s}能量降低，所以是强成键轨道，而σ_{2s}^*能量降低，则成为弱反键轨道，同理，σ_{2p_z}为弱成键轨道，$\sigma_{2p_z}^*$为强反键轨道。此时σ_{2s}、σ_{2s}^*已不完全由$2s$轨道组

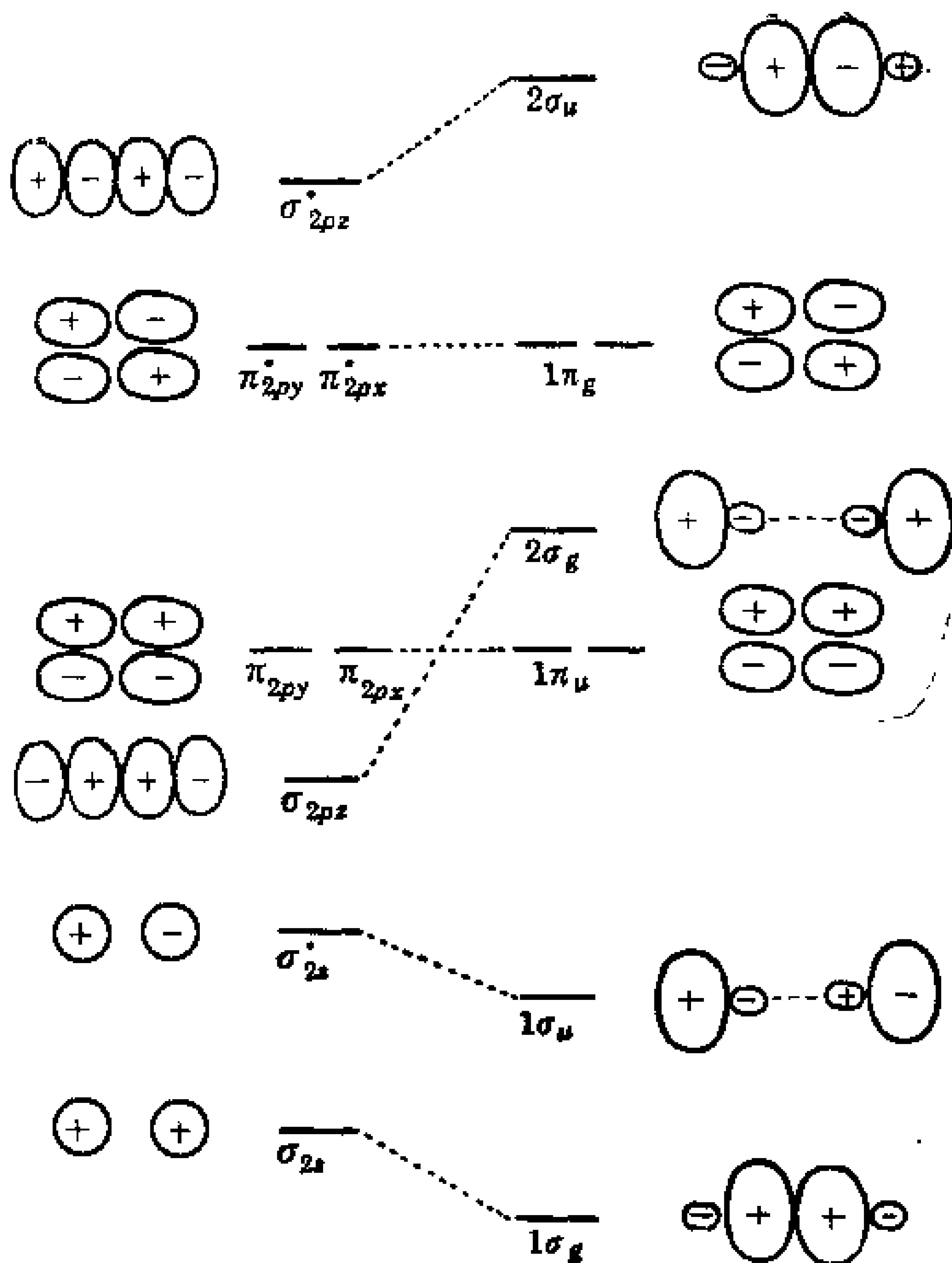


图 3-9　s-p 混杂对同核双原子分子的价层分子轨道形状和能级的影响

成，它们有 $2p$ 的贡献，σ_{2p_z}和$\sigma^*_{2p_z}$中也有 $2s$ 轨道的成分。因为这些轨道表示中的下标已不明确，所以分子轨道的表达式用 $1\sigma_g$、$1\sigma_u$、$1\pi_u$、$1\pi_g$、$2\sigma_g$和 $2\sigma_u$…等表示，其中下标“g”表示分子轨道是中心对称的，“u”表示分子轨道是中心反对称的。值得注意的是，这时 $2\sigma_g$轨道能量已高于 $1\pi_u$轨道。这种由于价层 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量相近，组成的分子轨道能量次序不同于一般情况的现象，可称为

sp 混杂现象。如 N、C、B 等原子容易发生 sp 混杂现象。此时 N_2 的组态为

$$N_2\ [1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2]$$

其中 $1\pi_u$对应π_{2p_x}和π_{2p_y}两个简并轨道。从能量角度分析，$1\sigma_u^2$和$2\sigma_g^2$中的两对电子能量相消，因为弱反键电子和弱成键电子能量才能相消，所以 N_2分子中的叁键是两个 π 键和一个强成键轨道上的两个 σ 电子构成的 σ 键组成的，因此，N_2中叁键比一般的叁键稳定，它的键能为 942kJ·mol^{-1}，键长较短，$R_e=109.8$pm。

由于 N_2的稳定性，在实验中常常作为惰性气体来保护反应体系的气相，使之没有空气参与反应。但是，从另一角度看，N_2的稳定性又给合成氨工艺带来困难，为打开 N_2的叁键，反应必须在高温、高压下进行。近年来世界各国的科学家都在研究低能量消耗的合成氨方法，固氮酶作为合成氨催化剂的研究，已给人们展示了合成氨工业的良好前景。

C_2分子基态的电子组态，由于 sp 混杂现象的存在，应为

$$C_2\ [1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4]$$

由于 $1\sigma_g$ 能量降低的值比 $1\sigma_u$ 能量升高的值大，所以 C_2分子的键级比 2 略大，键长也比一般双键短。

B_2分子基态的电子组态为

$$B_2\ [1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2]$$

其中 2 个 π 电子分占两个 π 轨道，分子中有两个单电子 π 键，键级在 1 和 2 之间，是顺磁性分子。

表 3-1 列出若干同核双原子分子的键长和键的离解能(表示 $A_{2(g)} \rightarrow A_{(g)} + A_{(g)}$所需能量)的数据。

由于内层轨道上电子能量相消的原因，同族双原子分子可有类似的组态。但是，主量子数不同，得到的分子轨道的能量不同，它们的键能和键长可以有较大的差别。

3.3.4 异核双原子分子结构

不同的原子有不同的电子结构，异核原子间相同的轨道，它们

表 3-1 同核双原子分子和离子的键长和键解离能

分　　子	键长/pm	键解离能/kJ·mol^{-1}
B_2	158.9	274.1
Br_2	228.09	190.12
C_2	124.25	602
Cl_2	198.8	239.24
F_2	141.7	155
H_2	74.12	431.96
H_2^+	106	255.48
He_2^+	108.0	322.2
J_2	266.66	148.74
K_2	392.3	49.4
Li_2	267.2	110.0
N_2	109.76	941.69
N_2^+	111.6	842.15
Na_2	307.8	72.4
O_2	120.74	493.54
O_2^+	112.27	626
O_2^-	126	392.9
O_2^{2-}	149	138
P_2	189.37	477

的能级相差可以很大，但是，一般外层电子的能级高低却是相近的，所以异核双原子分子组态的表达式不能用下标“σ_{2s}”、“σ_{2p_z}”…等等表示，相应可用 1σ、2σ、1π、3σ 等表示，σ 前数字表示 σ 型轨道的能量高低次序，π 前数字表示 π 轨道能量高低的次序。

当两个原子序数相差不大的异核双原子组成的分子，它的总电子数与某同核双原子分子一样时，它们就有类似的电子组态，这就是等电子原理。这是一个很有用的原理。

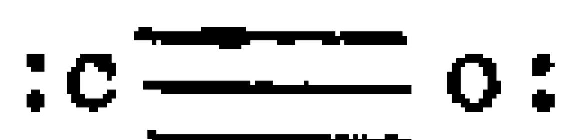
CO 分子的电子总数与 N_2分子相同，所以具有类似的组态



$$CO\ [1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2]$$

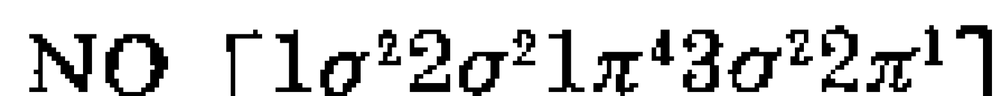
键级为 3，反磁性分子。但是，O 原子提供的电子数比 C 原子多两个，所以可认为有一个键的两个电子是由 O 原子提供的，即为一

个配键，可表示为



两边黑点表示孤对电子，即能量相消而不起成键作用的电子对。

NO 分子比 CO 分子多一个电子，基态电子组态为



其中有一个 σ 键，一个 π 键和一个叁电子 π 键。键级为 2.5，分子为顺磁性。

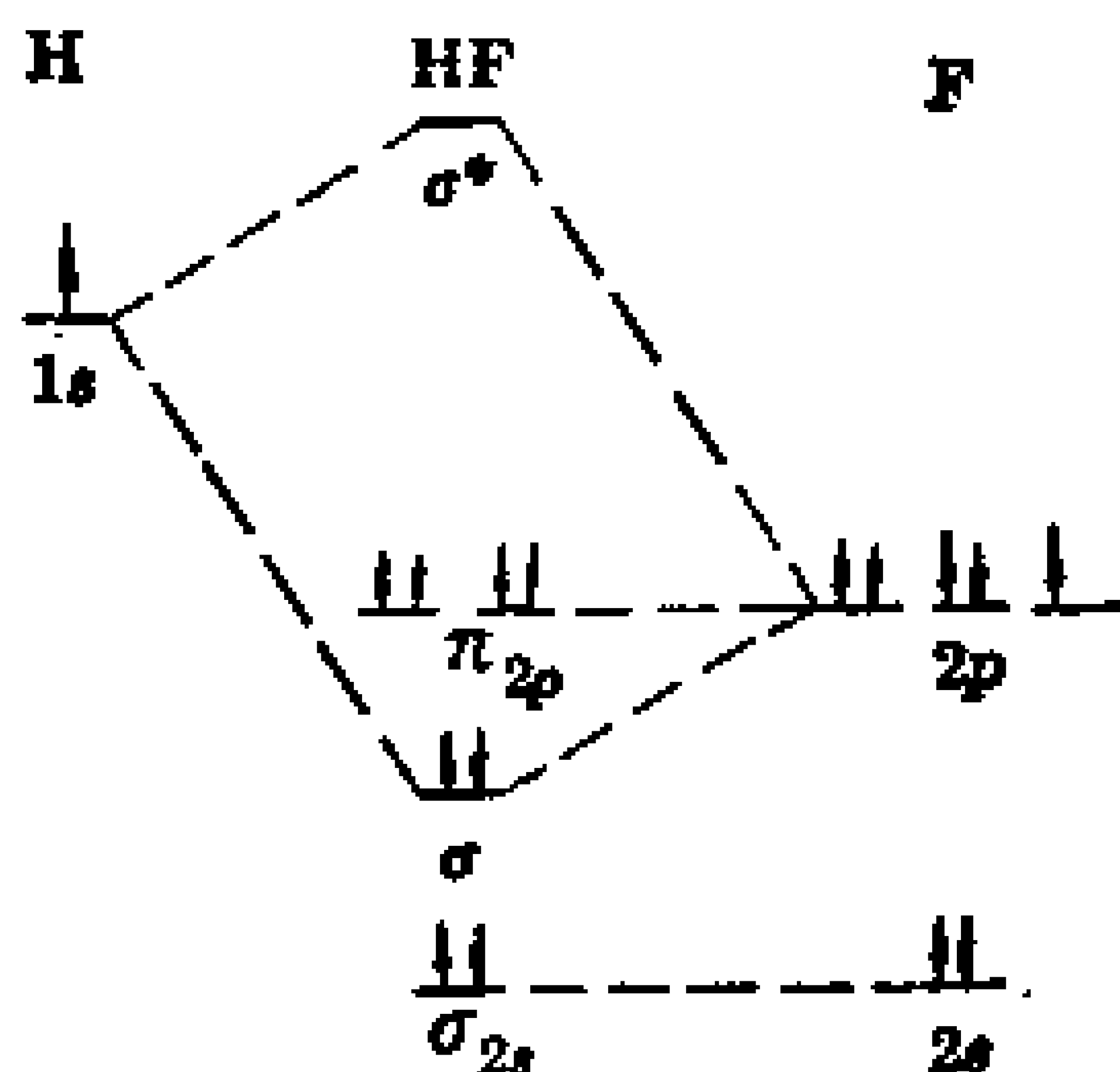
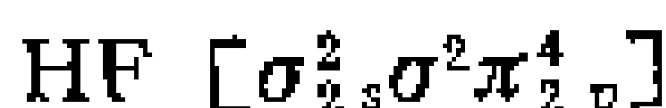


图 3-10 HF分子轨道能级示意图

HF 分子中两原子的原子序数差异很大，不能用等电子原理。氢原子 1s 轨道能量(−13.6eV)和氟原子 $2p_z$ 轨道能量(−17.4eV)最相近，而且对称性匹配，组成 σ 型轨道，HF 的分子轨道能级示意图可用图 3-10 表示。其中 σ_{2s}实际就是 F 原子的 2s轨道，π_{2p}就是 F 原子的 $2p_x$和$2p_y$轨道，这是三个非键轨道，有三对非键电子即孤对电子。分子的组态为



分子结构式为H—$\ddot{\underset{..}{F}}$:。前已讨论过，由于成键 σ 轨道中，含 F 原子的 $2p_z$轨道成分多，所以 σ 轨道上一对电子偏向于 F 原子一边，形成极性共价键，偶极矩 $\mu=1.98$D。这就是异核双原子分子为极性共价键分子的原因。

习 题 三

1. 设简谐振子基态变分函数为 $\psi=N\exp(-cx^2)$，试用变分法求参数 c，并计算基态能量平均值。

2. 一个原子的p_z轨道与另一个原子中的s、p_x、p_y、p_z、d_{xy}、d_{xz}、d_{z^2}轨道之间哪些能满足对称性匹配的原则？

3. 某极性分子 AB 的一个分子轨道中，一个电子有 90%概率在 A原子的ϕ_a轨道上，10%概率在 B 原子的ϕ_b轨道上，试求该分子轨道波函数的形式。

4. 何谓σ键和π键？何谓单电子键和叁电子键？请举例说明。

5. 写出O_2、O_2^+、O_2^-、O_2^{2-}的键级、键长大小的次序以及它们的磁性。

6. N_2分子的键能比N_2^+的大，键长要短；O_2分子的键能却比O_2^+的小，而键长要长。其原因何在。

7. CO^+ 的键长为 112.9pm，CO的键长为 111.5pm，试根据 CO 分子轨道特征解释其原因。

8. 写出 Cl_2、CN^-、HCl的分子组态表示，指出它们的键级，并且说明分子的磁性。

9. 画出 NO 分子的分子轨道能级示意图，计算键级和不成对电子数，比较 NO 和NO^+何者的键更强？哪一个键长长一些？

10. 用分子轨道法具体讨论 HBr 分子结构。

4 多原子分子的结构和性质

4.1 定域分子轨道和离域分子轨道

4.1.1 定域轨道和离域轨道的概念

讨论多原子分子的结构时，常常利用价键的概念，认为分子中相邻两原子间各提供一个价电子，它们自旋反平行配对生成一个共价单键。因此，CH_4分子中每个H原子与中心C原子间生成一个σ共价单键，分子成正四面体构型，而这四个H原子之间原子轨道不发生联系。这样，CH_4分子中每一个C—H键就相当于一个双原子分子。

采用分子轨道理论讨论多原子分子时，分子轨道是应该由组成分子的所有原子的对称性匹配的原子轨道之间，经线性组合得到。例如H_2O分子中的分子轨道是由O原子的$2s$和$2p$轨道与H原子的$1s$轨道组合而成，其中两个成键轨道为

$$\psi_{\text{I}}=1s_a+1s_b+2s+2p_z$$

$$\psi_{\text{II}}=1s_a-1s_b+2p_x$$

这两个轨道是由3个原子的5个轨道组合得到(没有考虑组合系数)，是一种多中心的分子轨道。这些轨道上的电子的运动并不限于两个原子的范围，而是分布在所有的原子之间，是属于整个分子的。这种多中心分子轨道称为离域分子轨道，亦称非定域分子轨道，它是单电子哈密顿算符的本征态，是描述单个电子在分子中的运动行为的波函数，是真正的分子轨道，又称正则分子轨道。该轨道能级可由光电子能谱实验直接得到。

严格地按离域轨道模型方法讨论，势必完全放弃传统的价键概念，在计算时将十分繁复，在表示分子的结构时，只能用一幅分子轨道图形表示，而得不到传统结构式中“键”的表示方法。这将

在实际应用中带来困难，为解决这一困难，可通过考察分子中所有价电子在一定区域内（例如两相邻原子的范围内）运动的平均行为，得出直观、明确的分子结构式。

若将ψ_I和ψ_{II}轨道线性组合，可得

$$\psi_1 = \psi_I + \psi_{II} = 1s_a + 2s + 2p_z + 2p_x$$

$$\psi_2 = \psi_I - \psi_{II} = 1s_b + 2s + 2p_z - 2p_x$$

ψ_1和ψ_2两个轨道只与氧原子和一个氢原子的原子轨道联系，在这些轨道上的电子的运动是在两原子的范围内进行的。这就是说，分子中所有价电子在氧原子和一个氢原子之间运动的平均行为"相当"于两个电子处在两原子之间运动，由它们构成一个化学键，分子结构式中用一短划"—"代表联接这两个原子的化学键。用这种方法表示化学键，得到的分子结构式直观，有明确的几何构型。用这种方法，可将多原子分子中每两个相邻原子看成是一个双原子分子，简化了讨论分子轨道的方法。这种描述方法，称为定域分子轨道模型。尽管ψ_1和ψ_2不是双电子哈密顿算符的本征态，但从实验结果证实，凡是与整个分子所有的电子运动有关的分子性质，如电偶极矩，电荷密度，键能等，用定域轨道模型的结果与用离域轨道模型结果是一致的，所以常常采用这种方法。只有讨论那些与分子中单个电子运动有关的分子性质，如光谱性质，电离能等，才必须用离域轨道模型。

4.1.2 共价键分子的键能和键长

由实验和计算表明，一些化学键的键能和键长，在不同的分子中近似相等，这不仅说明定域轨道模型的合理之处，也可以建立化学键键能和反应热的关系。

双原子分子的键能与由光谱实验得到的分子解离能D_e是一致的。因此，可以从微观实验方法中得到化学键的键能，表4-1是部分键能数据，它们是统计平均值，反映了不同分子中同一种键的共性，忽略了它们的个性。

一个化学反应是旧键消失和新键生成的过程，因此，反应热

表 4-1 若干化学键的键能*(kJ·mol⁻¹, 25℃)

单键	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Ge	As	Se	Br	Sb	Te	I
H	436															
C	415	331														
N	389	293	159													
O	465	343	201	138												
F	565	486	272	184	155											
Si	320	281	—	368	540	197										
P	318	264	300	352	490	214	214									
S	364	289	247	—	340	226	230	264								
Cl	431	327	201	205	252	360	318	272	243							
Ge	289	243	—	—	465	—	—	—	239	163						
As	247	—	—	—	465	—	—	—	289	—	178					
Se	314	247	—	—	306	—	—	—	251	—	—	193				
Br	368	276	243	—	239	289	272	214	218	276	230	226	193			
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	126		
Te	268	—	—	—	343	—	—	—	—	—	—	—	—	—	138	
I	297	239	201	201	—	214	214	—	209	214	180	—	180	—	—	151
双键和三键	C=C	620	C=N	615	C=O	708	N=N	419	O=O	498	S=O	420	S=C	578		
	C≡C	812	C≡N	879	C≡O	1072	N≡N	945	S=S	423	Se=O	425	Se=C	456		

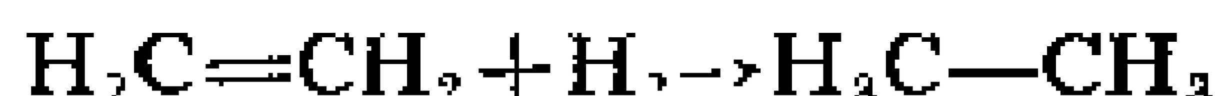
* R. steudel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter(1977).

ΔH 是反应物消失的总键能和产物生成的总键能之差

$$\Delta H=(\sum\varepsilon_i)_{反应物}-(\sum\varepsilon_j)_{产物}$$

根据这个式子，既能从已知键能估算标准反应热，也可用热化学得到的反应热来计算键能。

例 1 从表 4-1 键能数据，求乙烯加氢生成乙烷的反应热(25℃)。



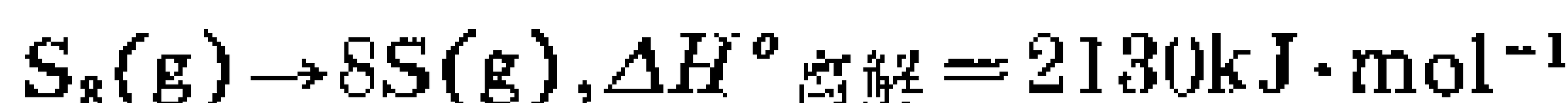
$$H_2C=CH_2+H_2\rightarrow H_3C-CH_3$$

$$\Delta H=(\varepsilon_{C=C}+\varepsilon_{H-H})-(2\varepsilon_{C-H}+\varepsilon_{C-C})$$

$$=(620+436)-(2\times415+331)=-105kJ\cdot mol^{-1}$$

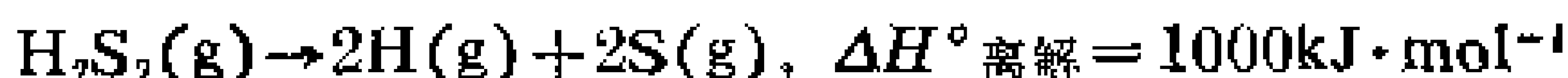
由热化学数据可知，乙烯和乙烷的标准生成热之差为 $-137kJ\cdot mol^{-1}$，可见由键能只能估算反应热的近似值。

例 2 实验得到 $S_8(g)$ 和 $H_2S_2(g)$ 的离解能分别为 2130 和 1000kJ·mol⁻¹，根据离解能的定义，可求出一些键能。



$$S_8(g)\rightarrow 8S(g),\Delta H^\circ_{离解}=2130kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\varepsilon_{S-S}=\Delta H^\circ_{离解}/8=266kJ\cdot mol^{-1}$$



$$H_2S_2(g)\rightarrow 2H(g)+2S(g),\ \Delta H^\circ_{离解}=1000kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\varepsilon_{S-S}+2\varepsilon_{H-S}=\Delta H^\circ_{离解}$$

$$\varepsilon_{H-S}=368kJ\cdot mol^{-1}$$

通过衍射、光谱等实验，已测定大量分子立体构型的数据，获得许多分子中成键原子间的距离。由实验结果发现，在不同分子中两原子间形成相同类型的化学键时，键长相近，即共价键的键长有一定守恒性。

定义同核共价键键长为两原子的共价半径和。例如 C—C 共价单键实验测量值为 154pm，可得 C 原子共价半径为 77pm。同理，由于 C—Cl 键长为 176pm，可得Cl 原子共价半径为 99pm。一些原子的共价半径列在表 4-2 中。

利用共价半径估算共价键长时，由于各种键的特殊性，以致计算值常偏离实验值。例如，异核双原子分子中两原子的电负性差增加，吸引力增加，键长的实验值比计算值略短。

表 4-2 原子的共价半径/Å

共价单键										
H										
0.32										
Li	Be					B	C	N	O	F
1.34	0.90					0.82	0.77	0.75	0.73	0.72
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl
1.54	1.30					1.18	1.13	1.06	1.02	0.99
K	Ca	Sc	Ti	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1.96	1.74	1.44	1.36	1.38	1.31	1.26	1.22	1.19	1.16	1.14
Rb	Sr	Y	Zr	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
2.11	1.92	1.62	1.48	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.35	1.33
Cs	Ba	La	Hf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2.25	1.98	1.69	—	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46		

共价双键和三键						
	B	C	N	O	S	Se
双键	0.71	0.67	0.62	0.60	0.94	1.07
三键	0.64	0.60	0.55	0.55	0.87	

4.2 杂化轨道理论

定域分子轨道可以用相邻两原子的原子轨道组成，这两原子轨道之间必须满足成键三原则。例如 CH_4分子由实验发现四个 C—H 键完全相同，键角为 109.5°。若中心 C 原子以 $2s$、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$分别与相邻四个 H 原子成键，必然会得到三个互为 90°角的等同的 C—H 键和一个较短的 C—H 键。为了解决在使用定域轨道模型时带来的这种困难，斯莱特和鲍林首先提出了杂化轨道的概念。

杂化轨道理论认为：为满足原子间生成分子的成键三原则要求，一些原子在周围原子的作用势场中，原有的一些原子轨道重新组合成一些新的原子轨道，这个组合过程称为杂化，组合后新的原子轨道就是杂化轨道。杂化过程中，轨道的数目不变，轨道在空间

分布的方向和分布情况发生变化。杂化轨道一般与相邻原子间生成σ轨道，该σ轨道可以占据成键电子，也可以安排孤对电子。在原子的各杂化轨道中，若分别含有相同成份的s、p和d轨道，则称为等性杂化，若s、p和d不是分别平均分配在各杂化轨道中时，就称为不等性杂化。

4.2.1 杂化轨道的夹角和分子构型

杂化后由于轨道分布方向发生变化，各杂化轨道之间的夹角将直接决定分子的构型。以s轨道和p轨道杂化为例，建立杂化轨道夹角的公式。

由一个s轨道和若干个p轨道杂化后得到一组杂化轨道(s-p杂化)，其中ψ_i和ψ_j为

$$\psi_i = c_{si}\phi_s + c_{pi}\phi_{pi}$$
$$\psi_j = c_{sj}\phi_s + c_{pj}\phi_{pj}$$

令$|c_{si}|^2=\alpha_i$，称为ψ_i中s轨道的成份。由轨道的归一化性质可知$|c_{pi}|^2=1-\alpha_i=\beta_i$，就是$\psi_i$中$p$轨道成分。将$\alpha_i$代入上式，可得

$$\psi_i = \sqrt{\alpha_i}\phi_s + \sqrt{1-\alpha_i}\phi_{pi}$$
$$\psi_j = \sqrt{\alpha_j}\phi_s + \sqrt{1-\alpha_j}\phi_{pj}$$

由于ψ_i和ψ_j必须正交，所以

$$\int\psi_i^*\psi_j\mathrm{d}\tau = \sqrt{\alpha_i\alpha_j}\int\phi_s^2\mathrm{d}\tau + \sqrt{\alpha_i(1-\alpha_j)}\int\phi_s\phi_{pj}\cdot\mathrm{d}\tau + \sqrt{\alpha_j(1-\alpha_i)}\int\phi_s\phi_{pi}\,\mathrm{d}\tau + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}\int\phi_{pi}\phi_{pj}\mathrm{d}\tau = 0$$

其中$\int\phi_s^2\mathrm{d}\tau=1$，$\int\phi_s\phi_{pj}\mathrm{d}\tau=0$，$\int\phi_s\phi_{pj}\mathrm{d}\tau=0$ 由于

$$\phi_{p_i} = x_i\phi_{p_x} + y_i\phi_{p_y} + z_i\phi_{p_z}$$
$$\phi_{p_j} = x_j\phi_{p_x} + y_j\phi_{p_y} + z_j\phi_{p_z}$$

可得$\int\phi_{p_i}\phi_{p_j}\mathrm{d}\tau = x_ix_j + y_iy_j + z_iz_j = \cos\theta_{ij}$，代入上式后可得

$$\cos\theta_{ij} = -\sqrt{\alpha_i\alpha_j}\,/\sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \qquad (4\text{-}1)$$

这就是s-p杂化轨道的夹角公式。若是等性杂化$\alpha_i=\alpha_j$，即可得

$$\cos\theta = -\alpha/(1-\alpha) = -\alpha/\beta \qquad (4\text{-}2)$$

若定义$\alpha,\beta,\gamma,\delta$分别为杂化轨道中$s,p,d,f$轨道的成份，则一

般的杂化轨道夹角公式为

$$\sqrt{\alpha_i\alpha_j}+\sqrt{\beta_i\beta_j}\cos\theta_{ij}+\sqrt{\gamma_i\gamma_j}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_{ij}-\frac{1}{2}\right)$$

$$+\sqrt{\delta_i\delta_j}\ \left(\frac{5}{2}\cos^3\theta_{ij}-\frac{3}{2}\cos\theta_{ij}\right)=0 \tag{4-3}$$

在配位化合物中，常常遇到 d 轨道和 f 轨道参加的杂化(该式对 dsp^2等性杂化是不适用的)。

CO_2分子中心 C 原子由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化，组成两个 sp 杂化轨道，此时 $\alpha=1/2$，由夹角公式可知 $\theta=180°$，即两个sp杂化轨道的极大值方向互为 180°，这两个杂化轨道与相邻 O 原子的原子轨道组合成两个 σ 轨道，所以 CO_2分子为直线型分子。C_2H_2乙炔分子中两个 C 原子都是 sp 杂化，同样生成直线型分子。

BF_3分子中心 B 原子由一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化，得到三个 sp^2杂化轨道，由于是等性杂化，所以 $\alpha=1/3$，$\theta=120°$，B 原子这三个互为 120°的杂化轨道在同一平面内(可以证明)，与三个 F 原子生成三个 σ 键，分子为平面三角型。SO_3分子也有同样构型。乙烯 C_2H_4分子中 C 原子也是 sp^2杂化，每个 C 原子与相邻 C 原子及两个 H 原子构成一个平面三角型，并且由于两个 C 原子上没有杂化的 p 轨道侧面重叠，生成 π 键，以致 C_2H_4分子的六个原子共面，得平面型分子。

CH_4分子中 C 原子为 sp^3杂化，$\alpha=1/4$，$\theta=109°28'$，生成四个等同的 C—H 键，分子为正四面体构型。

4.2.2 杂化轨道中组合系数的确定

一组由 n 个原子轨道组成的杂化轨道如下

$$\psi_1=c_{11}\phi_1+c_{12}\phi_2+\cdots+c_{1n}\phi_n$$
$$\psi_2=c_{21}\phi_1+c_{22}\phi_2+\cdots+c_{2n}\phi_n$$
$$\cdots \qquad \cdots$$
$$\psi_n=c_{n1}\phi_1+c_{n2}\phi_2+\cdots+c_{nn}\phi_n$$

根据原子轨道和杂化轨道的正交、归一化条件，以及取定的坐

标系方向，可以很容易得出杂化轨道中的组合系数。由 s、p_x、p_y 和 p_z 组成的 sp^3 杂化轨道，规定其 ψ_1 与 x 轴平行，ψ_2 在 xy 平面内，原子核处在坐标系原点，等性杂化的四个轨道为

$$\psi_1=c_{11}\phi_s+c_{12}\phi_{p_x}+c_{13}\phi_{p_y}+c_{14}\phi_{p_z}$$
$$\psi_2=c_{21}\phi_s+c_{22}\phi_{p_x}+c_{23}\phi_{p_y}+c_{24}\phi_{p_z}$$
$$\psi_3=c_{31}\phi_s+c_{32}\phi_{p_x}+c_{33}\phi_{p_y}+c_{34}\phi_{p_z}$$
$$\psi_4=c_{41}\phi_s+c_{42}\phi_{p_x}+c_{43}\phi_{p_y}+c_{44}\phi_{p_z}$$

由于是等性杂化，所以 $c_{11}=c_{21}=c_{31}=c_{41}=\sqrt{1/4}=1/2$。$\psi_1$ 在 x 轴上，与 ϕ_{p_y} 和 ϕ_{p_z} 垂直，所以 ϕ_{p_y} 和 ϕ_{p_z} 对 ψ_1 没有贡献，即得 $c_{13}=c_{14}=0$。根据 ψ_1 的归一化条件可得 $c_{12}=\sqrt{3/4}$。又因为 ψ_2 在 xy 平面内，所以 ϕ_{p_z} 对 ψ_2 没有贡献，$c_{24}=0$。根据 $\int\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau=0$，$\int\psi_1\psi_3\mathrm{d}\tau=0$，$\int\psi_1\psi_4\mathrm{d}\tau=0$ 可得 $c_{22}=c_{32}=c_{42}=-\sqrt{1/12}$。由于 ψ_2 归一化，可得 $c_{23}=\sqrt{2/3}$。根据 $\int\psi_2\psi_3\mathrm{d}\tau=0$，$\int\psi_2\psi_4\mathrm{d}\tau=0$ 可得 $c_{33}=c_{43}=-\sqrt{1/6}$。再由 ψ_3 的归一化，得 $c_{34}=\sqrt{1/2}$。最后由 $\int\psi_3\psi_4\mathrm{d}\tau=0$，得 $c_{44}=-\sqrt{1/2}$。

$$\psi_1=\sqrt{1/4}\phi_s+\sqrt{3/4}\phi_{p_x}$$
$$\psi_2=\sqrt{1/4}\phi_s-\sqrt{1/12}\phi_{p_x}+\sqrt{2/3}\phi_{p_y}$$
$$\psi_3=\sqrt{1/4}\phi_s-\sqrt{1/12}\phi_{p_x}-\sqrt{1/6}\phi_{p_y}+\sqrt{1/2}\phi_{p_z}$$
$$\psi_4=\sqrt{1/4}\phi_s-\sqrt{1/12}\phi_{p_x}-\sqrt{1/6}\phi_{p_y}-\sqrt{1/2}\phi_{p_z}$$

若将 sp^3 等性杂化的四个轨道和坐标轴关系换成图 4-1 中所示，可以看出这四个杂化轨道在 x,y,z 轴上投影的绝对值大小相等，说明在四个杂化轨道中 ϕ_{p_x}、ϕ_{p_y}、ϕ_{p_z} 的贡献都是相同的，因此，所有组合系数的绝对值都相同，其正、负号由各杂化轨道在各轴上投影值的正、负号决定。

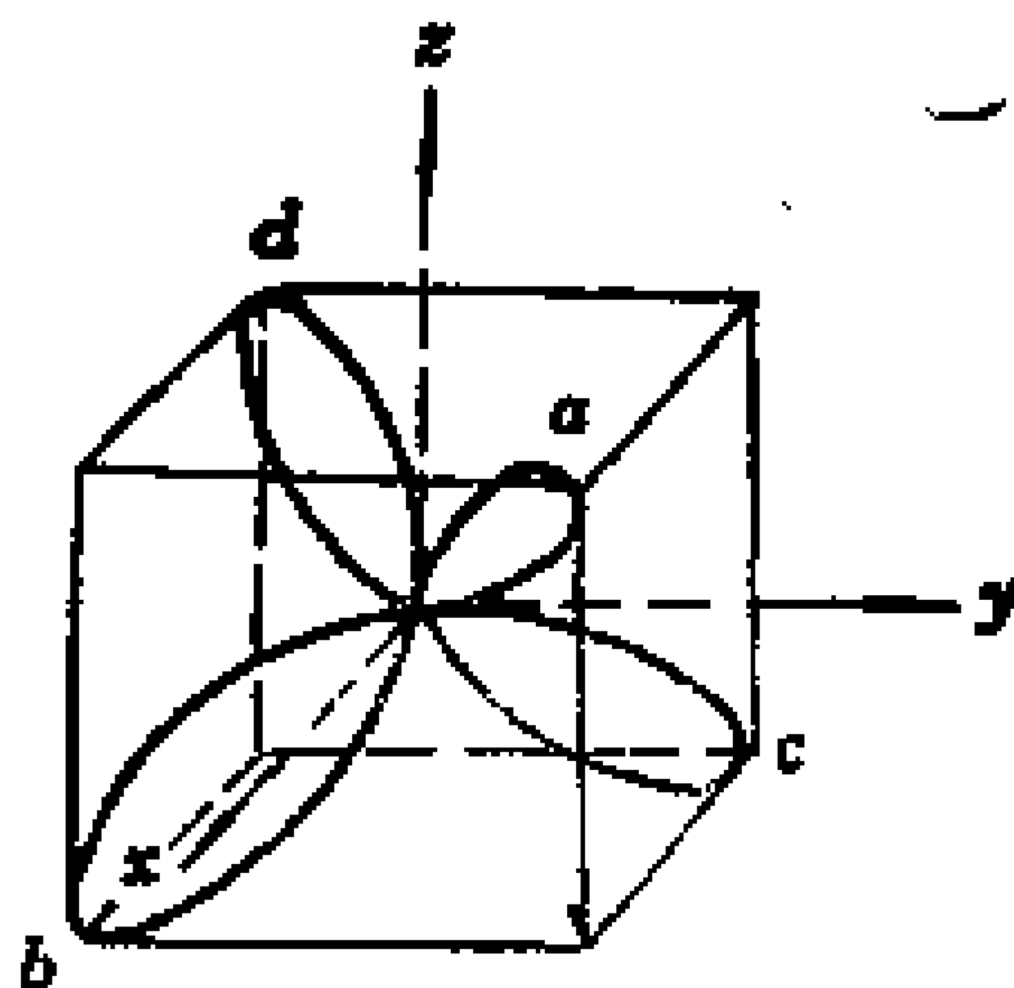


图 4-1 sp^3 杂化轨道

$$\psi_a=1/2(\phi_s+\phi_{p_x}+\phi_{p_y}+\phi_{p_z})$$
$$\psi_b=1/2(\phi_s+\phi_{p_x}-\phi_{p_y}-\phi_{p_z})$$
$$\psi_c=1/2(\phi_s-\phi_{p_x}+\phi_{p_y}-\phi_{p_z})$$
$$\psi_d=1/2(\phi_s-\phi_{p_x}-\phi_{p_y}+\phi_{p_z})$$

这两种 sp^3杂化轨道的表示不同，只是由于和坐标轴关系不同，而两组杂化轨道的性质是完全相同的，它们之间可以通过坐标变换相互转换。

有些分子中，由于原子的电负性差异、共轭效应和空间位阻效应，使轨道的夹角偏离等性杂化夹角，即为不等性杂化。也可以将这种现象视为在各杂化轨道中，由于 s 轨道成分不同而造成。根据一些实验数据，同样可求出杂化轨道。例如实验测得NH_3分子中三个∠HNH 夹角都为 107.3°，三个 N—H 键相同。由此可知 N 原子为 sp^3不等性杂化，其中一个杂化轨道占据了一对孤对电子，另三个相同的杂化轨道与三个 H 原子生成 σ 键。规定 ψ_1在 z 轴上，占据孤对电子，ψ_2在 xz 平面内，则四个杂化轨道为

$$\psi_1=c_{11}\phi_s+c_{14}\phi_{p_z}$$
$$\psi_2=c_{21}\phi_s+c_{22}\phi_{p_x}+c_{24}\phi_{p_z}$$
$$\psi_3=c_{31}\phi_s+c_{32}\phi_{p_x}+c_{33}\phi_{p_y}+c_{34}\phi_{p_z}$$
$$\psi_4=c_{41}\phi_s+c_{42}\phi_{p_x}+c_{43}\phi_{p_y}+c_{44}\phi_{p_z}$$

由于ψ_2、ψ_3、ψ_4三个轨道是等性的 $c_{21}=c_{31}=c_{41}$，根据夹角公式$\cos\theta=-\alpha/1-\alpha$，将 $\theta=107.3°$代入，可得 $\alpha=0.23$，所以 $c_{21}=c_{31}=c_{41}=\sqrt{0.23}$。那么可得$c_{11}=\sqrt{1-3\times0.23}=\sqrt{0.31}$，$c_{14}=\sqrt{0.69}$。

由于 ψ_2、ψ_3、ψ_4 在 z 轴上投影值相同，所以 $c_{24}=c_{34}=c_{44}=\sqrt{(1-0.69)/3}=-\sqrt{0.103}$。由$\int\psi_2^2\mathrm{d}\tau=1$，可得$c_{22}=\sqrt{0.667}$。利用$\int\psi_2\psi_3\mathrm{d}\tau=0$，$\int\psi_3\psi_4\mathrm{d}\tau=0$，可得 $c_{32}=c_{42}=-\sqrt{0.1665}$。同前方法可得 $c_{33}=-c_{43}=\sqrt{0.5}$。

$$\psi_1=0.557\phi_s+0.831\phi_{p_z}$$
$$\psi_2=0.480\phi_s+0.817\phi_{p_x}-0.321\phi_{p_z}$$
$$\psi_3=0.480\phi_s-0.408\phi_{p_x}+0.707\phi_{p_y}-0.321\phi_{p_z}$$
$$\psi_4=0.480\phi_s-0.408\phi_{p_x}-0.707\phi_{p_y}-0.321\phi_{p_z}$$

4.3 HMO法和共轭分子结构

共轭分子在分子的构型、光谱特征、化学性能等方面都具有特殊的物理化学性质，这是与分子中共轭的离域轨道性质有密切关系的。在有机共轭分子中，σ 键由定域轨道模型处理，其结果是完全合理的，而共轭 π 键则是由离域多中心分子轨道组成的。在处理这种离域 π 键时，有很多种近似方法。休克尔(*Huckel*)分子轨道法，即 HMO 法是最简单的一种，尽管该方法精度不高，但是对于分子的化学反应性能和稳定性，以及电子光谱的一些问题，都显示出高度的概括能力，至今仍有广泛的应用。

4.3.1 HMO理论

将有机共轭分子中的 σ 键，按定域轨道模型处理，以构成分子的骨架，参加共轭的各原子所提供的相互平行的 p 轨道是垂直于分子骨架平面的，生成离域 π 键。

HMO 理论的基本假定就是：将分子的 σ 键和 π 键分开处理，σ 键由定域轨道模型已经得出，HMO 法讨论的是 π 电子在核及 σ 骨架中的运动，用 ψ 描述这种 π 轨道。

设分子中共轭 π 键是由 n 个原子轨道组成的，根据变分法可得

$$\psi=c_1\phi_1+c_2\phi_2+\cdots+c_n\phi_n=\sum_i c_i\phi_i \tag{4-4}$$

$$\begin{aligned}\langle E\rangle&=\int\psi\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau\Big/\int\psi^2\mathrm{d}\tau\\&=\int(\sum_i c_i\phi_i)\hat{H}(\sum_i c_i\phi_i)\mathrm{d}\tau\Big/\int(\sum_i c_i\phi_i)^2\mathrm{d}\tau\\&=(\sum_i c_i^2H_{ii}+\sum_{i\neq j}c_ic_jH_{ij})/(\sum_i c_i^2s_{ii}+\sum_{i\neq j}c_ic_js_{ij})\end{aligned} \tag{4-5}$$

根据变分法原理，从

$$\partial\langle E\rangle/\partial c_1=0,\quad \partial\langle E\rangle/\partial c_2=0,\quad \cdots,\partial\langle E\rangle/\partial c_n=0$$

可以得到久期方程组

$$\begin{pmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix}=0$$

在求解方程组的过程中休克尔提出如下两个近似：

$$H_{ij}=\begin{cases} \alpha \ (i=j) & \text{近似为 } \phi_i \text{原子轨道能。} \\ \beta \ (i=j\pm 1) & \text{相邻 } p \text{ 轨道的交换积分值。} \\ 0 \ (i\neq j、j\pm 1) & \text{不相邻轨道没有相互作用能。} \end{cases}$$

$$S_{ij}=\begin{cases} 1 \ (i=j) \\ 0 \ (i\neq j) \end{cases}$$

这两个近似假定和前面提的基本假定可认为是休克尔的三条假定。休克尔分子轨道法就是变分法中加入三条假定构成的。应用这些假定上述(4-5)式可简化为

$$\langle E\rangle=(\sum_i c_i^2\alpha+\sum_{i=j\pm 1}c_ic_j\beta)/\sum_i c_i^2 \tag{4-6}$$

根据$\partial\langle E\rangle/\partial c_i=0$，可得久期方程组为

$$(\alpha-E)c_i+\beta c_j=0,\ i=1,2,\cdots,n,\qquad j=i\pm 1 \tag{4-7}$$

令 $x=(\alpha-E)/\beta$，上式即为

$$xc_i+c_j=0,\ i=1,2,\cdots,n,\qquad j=i\pm 1, \tag{4-8}$$

通过久期方程组和久期行列式的求解，可以得到各分子轨道和对应的能量。

4.3.2 丁二烯分子的 HMO 法处理

丁二烯的共轭 π 键是由四个碳原子的 p 轨道组成的，所以 $n=4$，$\psi=c_1\phi_1+c_2\phi_2+c_3\phi_3+c_4\phi_4$，久期方程为

$$\begin{cases} xc_1+c_2 & =0 \\ c_1+xc_2+c_3 & =0 \\ c_2+xc_3+c_4 & =0 \\ c_3+xc_4 & =0 \end{cases} \text{或} \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (4\text{-}9)$$

久期方程组和久期行列式是高阶的，不易直接求解，可以根据丁二烯分子具有通过分子中心的对称面的性质，得出

$$c_1 = \pm c_4, \qquad c_2 = \pm c_3$$

分别讨论对称态 $c_1=c_4, c_2=c_3$ 和反对称态 $c_1=-c_4$, $c_2=-c_3$ 来分解(4-9)式的高阶方程组。

对称态：$c_1=c_4, c_2=c_3$ 时，式(4-9)化简为

$$\begin{cases} xc_1+c_2=0 \\ c_1+(x+1)c_2=0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4\text{-}10)$$

久期行列式为 $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$，解得 $x=-1.62, 0.62$。将 $x_1=-1.62$ 代入式(4-10)，得 $c_2=1.62c_1$，结合 ψ 的归一化条件 $c_1^2+c_2^2+c_3^2+c_4^2=1$，解得 $c_1=c_4=0.372, c_2=c_3=0.602$。同样将 $x_3=0.62$ 代入式(4-10)，可得 $c_1=c_4=0.602, c_2=c_3=-0.372$。

反对称态：$c_1=-c_4, c_2=-c_3$ 时，式(4-9)简化为

$$\begin{cases} xc_1+c_2=0 \\ c_1+(x-1)c_2=0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4\text{-}11)$$

同上方法求解久期行列式，得 $x=1.62, -0.62$。再将 x 值分别代入式(4-11)，得到 $x_4=1.62$ 时，$c_1=-c_4=0.372$、$c_2=-c_3=-0.602$；$x_2=-0.62$ 时，$c_1=-c_4=0.602$, $c_2=-c_3=0.372$。

因为 β 是负值，所以四个分子轨道及其能量为

$$\psi_1=0.372\phi_1+0.602\phi_2+0.602\phi_3+0.372\phi_4, E_1=\alpha+1.62\beta$$
$$\psi_2=0.602\phi_1+0.372\phi_2-0.372\phi_3-0.602\phi_4, E_2=\alpha+0.62\beta$$
$$\psi_3=0.602\phi_1-0.372\phi_2-0.372\phi_3+0.602\phi_4, E_3=\alpha-0.62\beta$$
$$\psi_4=0.372\phi_1-0.602\phi_2+0.602\phi_3-0.372\phi_4, E_4=\alpha-1.62\beta$$

在分子轨道中各 p 轨道组合系数 c_i 的绝对值代表了该 p 轨道对分

子轨道的贡献大小，根据这一原则画出的丁二烯离域 π 键的分子轨道示意图及相应能级如图 4-2 所示。

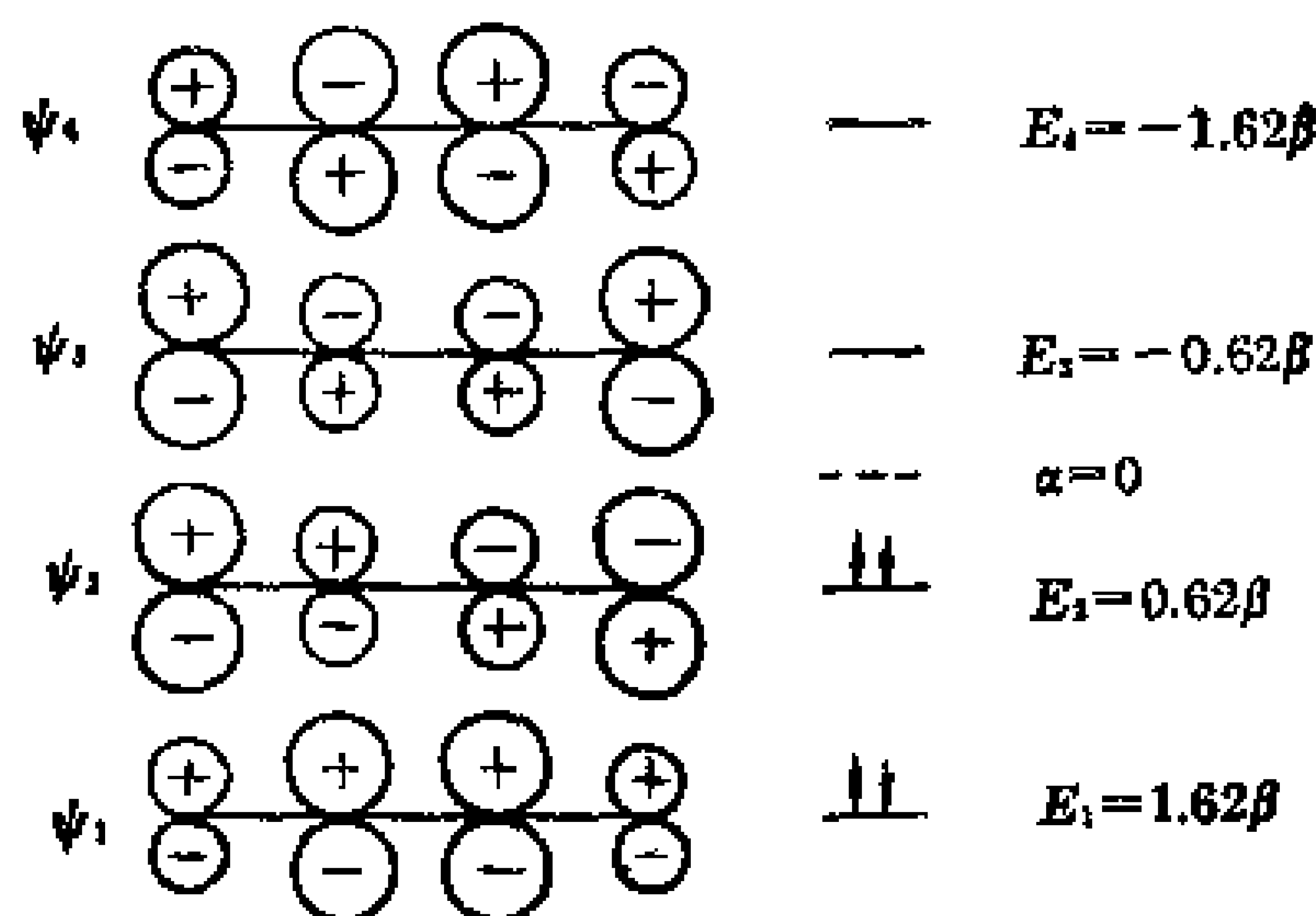


图 4-2 丁二烯离域 π 键分子轨道及能级图

根据分子轨道理论可知丁二烯分子基态为 $\psi_1^2\psi_2^2$。ψ_1没有节面，是强成键轨道。ψ_2有一个节面，为弱成键轨道；ψ_3有两个节面，为弱反键轨道；ψ_4有三个节面，是强成键轨道。为了进一步讨论共轭分子的性质，需要对离域 π 键的一些性质进行讨论，主要有下面三个性质：

a. 电荷密度ρ_i——第 i 个原子上出现的 π 电子数。

$$\rho_i=\sum_k n_k c_{ki}^2 \tag{4-12}$$

k 为分子轨道的编号，n_k为第 k 个分子轨道上的 π 电子数，c_{ki}为第 k 个分子轨道中第 i 个组合系数。

b. 键级 P_{ij}——第 i 和第 j 个原子间 π 键键级。

$$P_{ij}=\sum_k n_k c_{ki} c_{kj} \tag{4-13}$$

c. 自由价(或称剩余价)F_i——第 i 个原子剩余的成键能力。

$$F_i=E_{\max}-\sum_i P_{ij} \tag{4-14}$$

$F_{\max}$是 C 原子可能具有的最大 π 键级，其值为$\sqrt{3}$。$\sum_i P_{ij}$ 为与 i 原子相连的 π 键级的总和。

将这些性质标在共轭分子骨架的结构图上，即为分子图。对

丁二烯离域 π 键的计算如下：

$\rho_1=2\times(0.372)^2+2\times(0.602)^2=1.00$,

$\rho_2=2\times(0.602)^2+2\times(0.372)^2=1.00$

$\rho_3=2\times(0.602)^2+2\times(-0.372)^2=1.00$,

$\rho_4=2\times(0.372)^2+2\times(-0.602)^2=1.00$

$P_{12}=2\times0.372\times0.602+2\times0.602\times0.372=0.896$

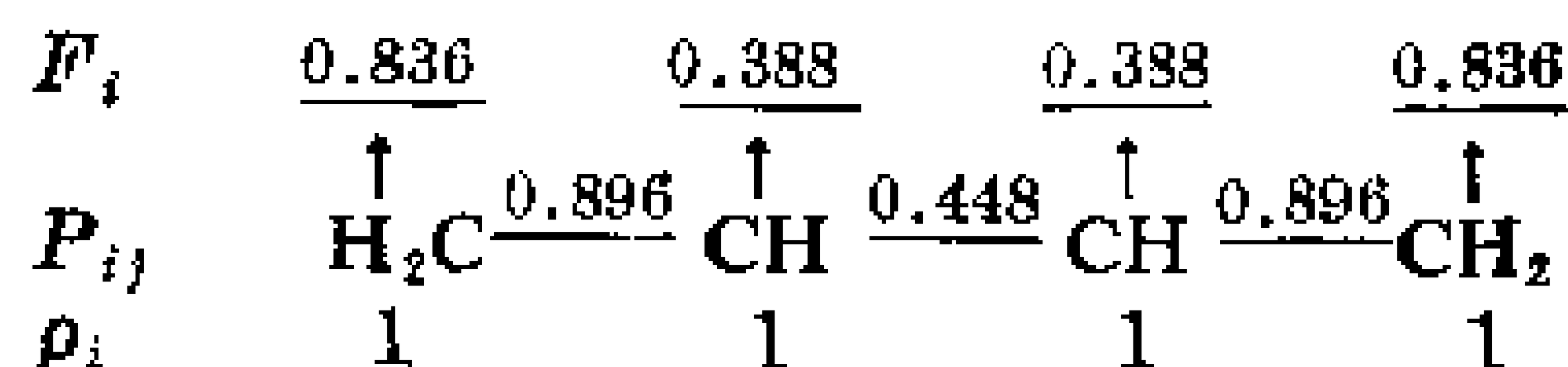
$P_{23}=2\times0.602\times0.602+2\times0.372\times(-0.372)=0.448$

$P_{34}=2\times0.602\times0.372+2\times(-0.372)\times(-0.602)=0.896$

$F_1=F_4=1.732-0.896=0.836$

$F_2=F_3=1.732-0.896-0.448=0.388$

画出丁二烯基态的分子图为



由上述 HMO 法处理及分子图的计算结果，以丁二烯为例，从以下几个方面讨论共轭分子的一些性质：

1) *离域效应愈大，体系能量降低愈多*　若将丁二烯视为存在两个小 π 键，四个 π 电子的总能量应为 $4\alpha+4\beta$。由上共轭结构计算可知，四个 π 电子的总能量为 $4\alpha+4.48\beta$。两者差值为 -0.48β，称为离域能。离域能是由电子的离域结果产生的，所以丁二烯的热稳定性比乙烯好。丁二烯加两分子H_2反应生成丁烷的 $\Delta H=-236.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，丁烯加$H_2$反应生成丁烷的$\Delta H'=-126.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，而$\Delta H-2\Delta H'=16.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，这个值与丁二烯的离域能$E_{离}$相当。由此推论可见，$\pi$电子离域范围愈大，一般能量愈低，分子愈稳定。

2) *共轭结构导致分子有顺、反异构体*　由丁二烯分子图可见，$P_{23}\neq0$ 说明第 2 和第 3 个 C 原子间有部分 π 键存在，该键内旋转不自由，存在顺、反异构体。

3) *共轭的结果使分子中单、双键键长平均化*　一般 C＝C 键长为 133pm，C－C 键长为 154pm。在丁二烯中 C_1—C_2和 C_3—

C_4键长为 134.4pm，C_2—C_3键长为 146.8pm，键长发生平均化，而不是一般的碳碳双键和碳碳单键。

4) 加成反应应该发生在自由价F_i大的原子上　丁二烯分子F_1和F_4大于F_2和F_3，所以丁二烯加成反应以 1.4 加成为主。

5) 分子的反应活性强弱与共价轨道能量有关　丁二烯分子能量最高的占电子的轨道(HOMO)ψ_2比乙烯的π成键轨道的能量高，而最低空轨道(LUMO)ψ_3则比乙烯的π反键轨道的能量低，所以反应活性比乙烯强。

4.3.3 HMO 的三角函数法求解

用 HMO 法求解离域π键轨道及其能量时，遇到比较大的分子时，计算繁复。因此，介绍一种求解直链共轭多烯分子和单环共轭多烯分子的方法。

(1) 直链共轭多烯的解和原子轨道组合系数的循环公式

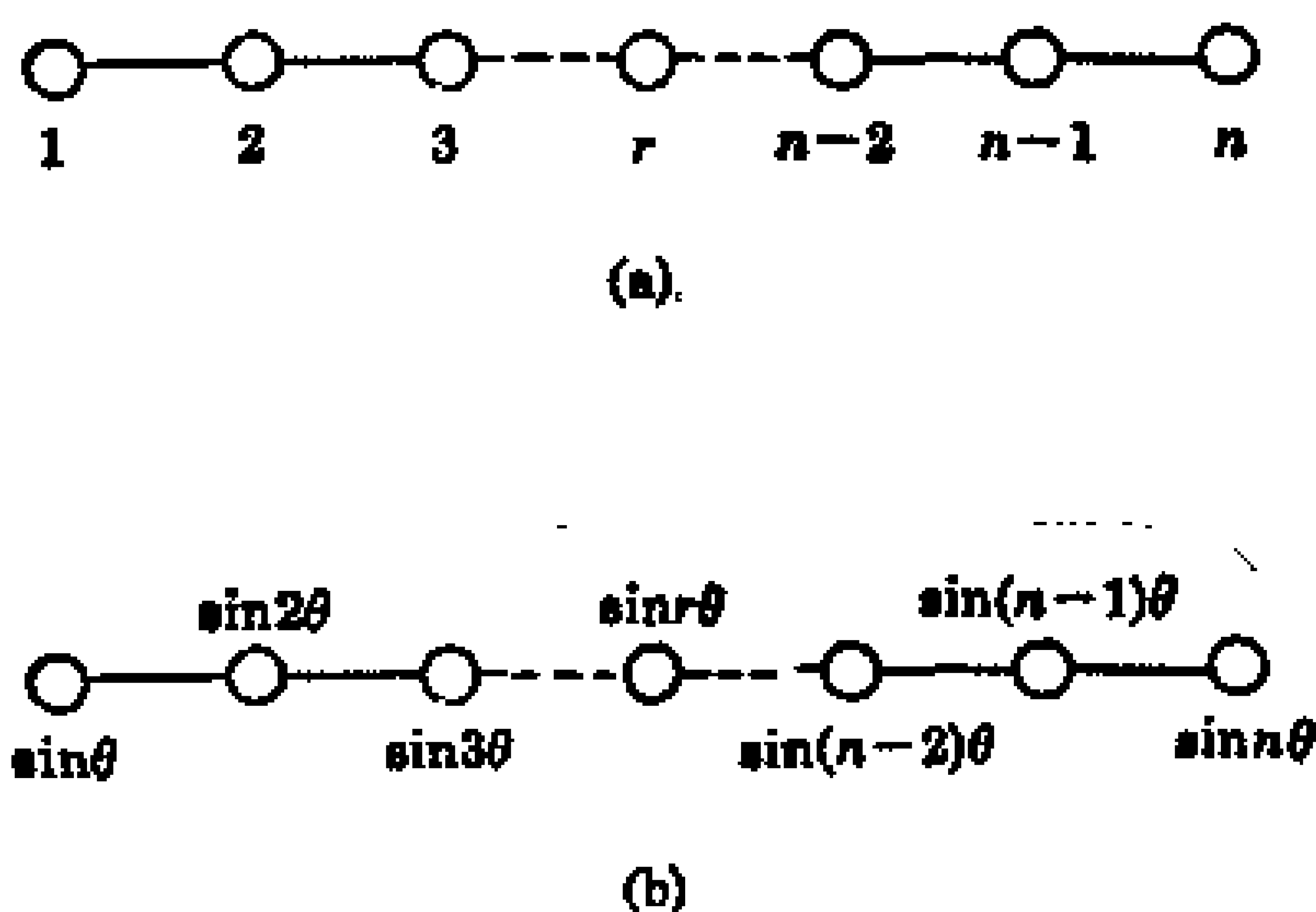


图 4-3　直链共轭烯烃分子结构示意图

有n个 C 原子构成的直链共轭多烯分子模型如图 4-3(a)所示，下面的数字是原子的编号。令$2\cos\theta=\frac{E-\alpha}{\beta}$，则久期方程组为

$$
\begin{cases}
-2\cos\theta\cdot c_1+c_2 & =0 \quad (4\text{-}15)\\
c_1-2\cos\theta\cdot c_2+c_3 & =0 \quad (4\text{-}16)\\
\cdots\cdots & \\
c_{n-1}-2\cos\theta\cdot c_n=0 & \quad (4\text{-}17)
\end{cases}
$$

由式(4-15)可得 $2\cos\theta\cdot c_1=c_0+c_2(c_0=0)$ (4-18)

令：

$$c_1=\sin\theta \quad (4\text{-}19)$$

则

$$c_2=\sin 2\theta \quad (4\text{-}20)$$

将(4-20)、(4-19)式代入(4-16)式，可得

$$c_3=\sin 3\theta \quad (4\text{-}21)$$

以此类推可得

$$c_n=\sin n\theta \quad (4\text{-}22)$$

$$2\cos\theta\cdot c_r=c_{r-1}+c_{r+1} \quad (4\text{-}23)$$

式(4-22)为组合系数表达式如图4-3(b)所示。式(4-23)称为原子轨道组合系数循环公式，说明第 r 个原子轨道组合系数 c_r 与 $2\cos\theta$ 的乘积等于相邻两原子轨道组合系数之和。

只要能确定 θ 值，就得到 E 和 ψ。θ 的可能值的确定可由图4-3(b)的边界条件得出，即 $c_{n+1}=0$，因此

$$\sin(n+1)\theta=0,\theta=\frac{m\pi}{n+1},\ m=1,2,3\cdots n$$

$$E_m=\alpha+2\beta\cos\frac{m\pi}{n+1} \quad (4\text{-}24)$$

$$\psi_m=N\sum_{r=1}^{n}\sin r\frac{m\pi}{n+1}\cdot\phi_r \quad (4\text{-}25)$$

其中归一化常数可以证明为$\sqrt{\frac{2}{n+1}}$。

(2) 三角函数法求解直链共轭多烯

共轭多烯大 π 键分子轨道具有(垂直于分子键轴或垂直于分分平面，并且平分分子)一个对称面 σ，能量从低到高的各分子轨道对该对称面的对称性是"对称"、"反对称"交替变化，并且波函数是周期性的连续函数，正弦和余弦函数就具有这种对称性。用余弦函数表示对称的轨道组合系数，用正弦函数表示反对称的轨道

组合系数，如图 4-4 所示。

1) n 为偶数的分子　其对称面 σ 通过分子中心的化学键，如图 4-4(a)和(b)所示。

对称态：

令靠近对称面的两原子轨道组合系数为 $\cos\frac{1}{2}\theta$(相对值)，则其它原子轨道组合系数可由式(4-23)循环公式求出。

边界条件为

$$\cos\frac{n+1}{2}\theta=0,\theta=\frac{2m+1}{n+1}\pi,\ m=0,1,2\cdots<\frac{n}{2}$$

$$E_m=\alpha+2\beta\cos\frac{2m+1}{n+1}\pi \tag{4-26}$$

反对称态：

令靠近对称面的两原子轨道组合系数为 $\sin\frac{1}{2}\theta$ 和 $-\sin\frac{1}{2}\theta$，则其它原子轨道组合系数可由(4-23)循环公式求出。

边界条件为

$$\sin\frac{n+1}{2}\theta=0,\quad \theta=\frac{2m'\pi}{n+1},\quad m'=1,2\cdots\leqslant\frac{n}{2}$$

$$E_{m'}=\alpha+2\beta\cos\frac{2m'\pi}{n+1} \tag{4-27}$$

2) n 为奇数的分子　其对称面 σ 通过中心原子，如图 4-4(c)和(d)所示。

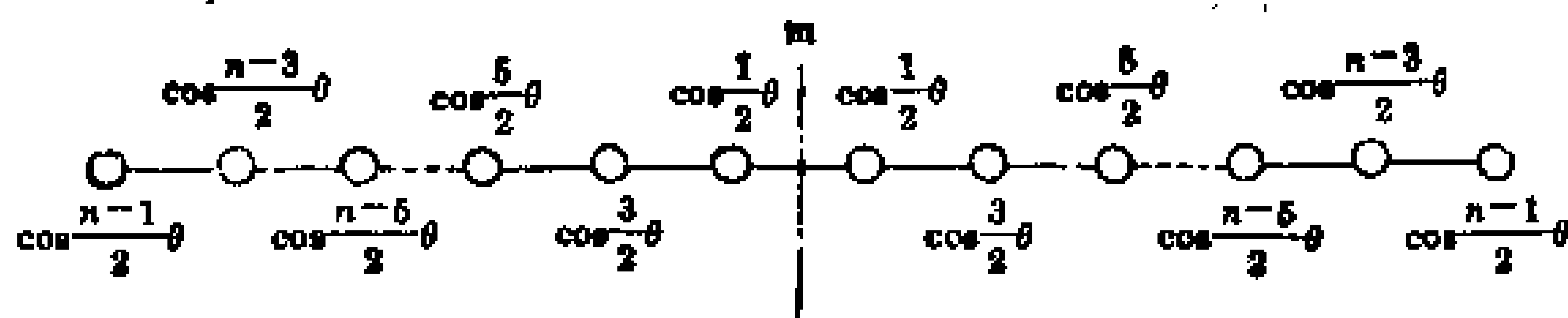
对称态：

令中心原子的组合系数为 1，相邻原子的轨道组合系数为 $\cos\theta$，其它原子轨道组合系数可由式(4-23)循环公式求出。

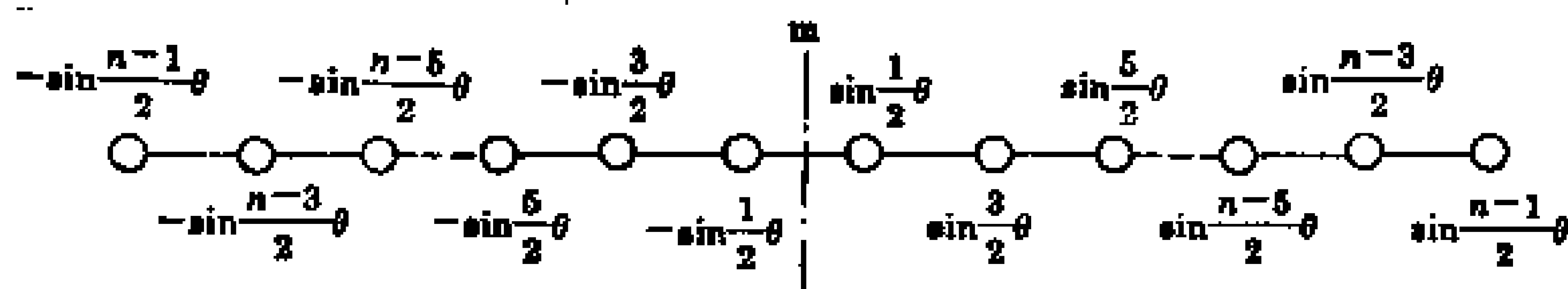
边界条件为

$$\cos\frac{n+1}{2}\theta=0,\quad \theta=\frac{2m+1}{n+1}\pi,\ m=0,1,2\cdots<\frac{n}{2}$$

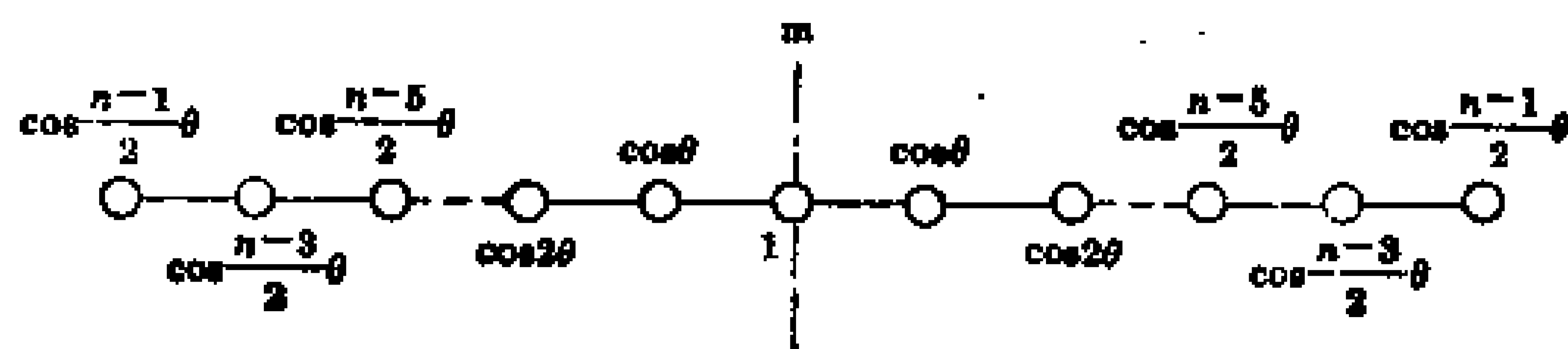
$$E_m=\alpha+2\beta\cos\frac{2m+1}{n+1}\pi \tag{4-28}$$



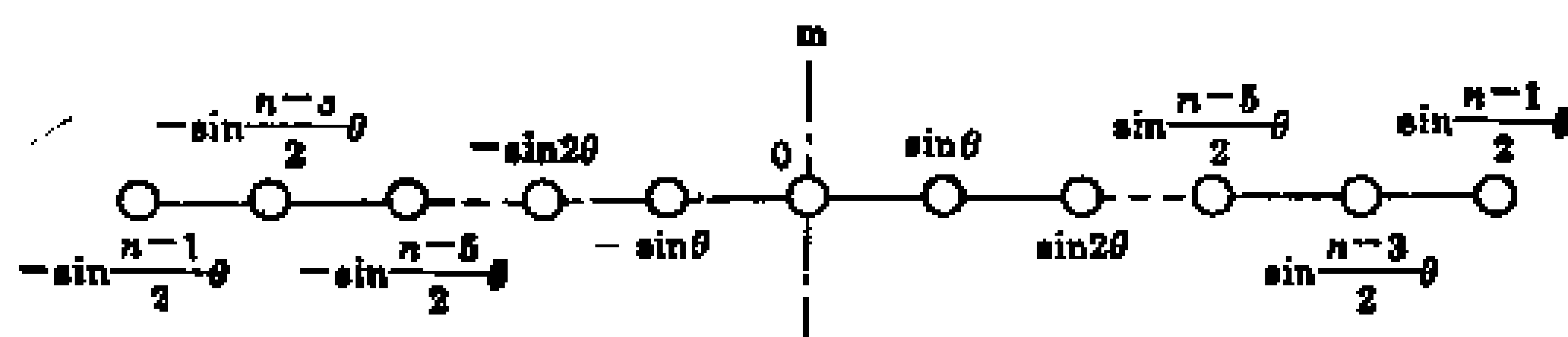
(a) n为偶数的对称态



(b) n为偶数的反对称态



(c) n为奇数的对称态



(d) n为奇数的反对称态

图 4-4 直链共轭烯烃分子三角函数表示组合系数图

反对称态：

令中心原子的轨道组合系数为 0，相邻一个原子的轨道组合系数为 $\sin\theta$，其它原子轨道组合系数可由式(4-23)循环公式求出。

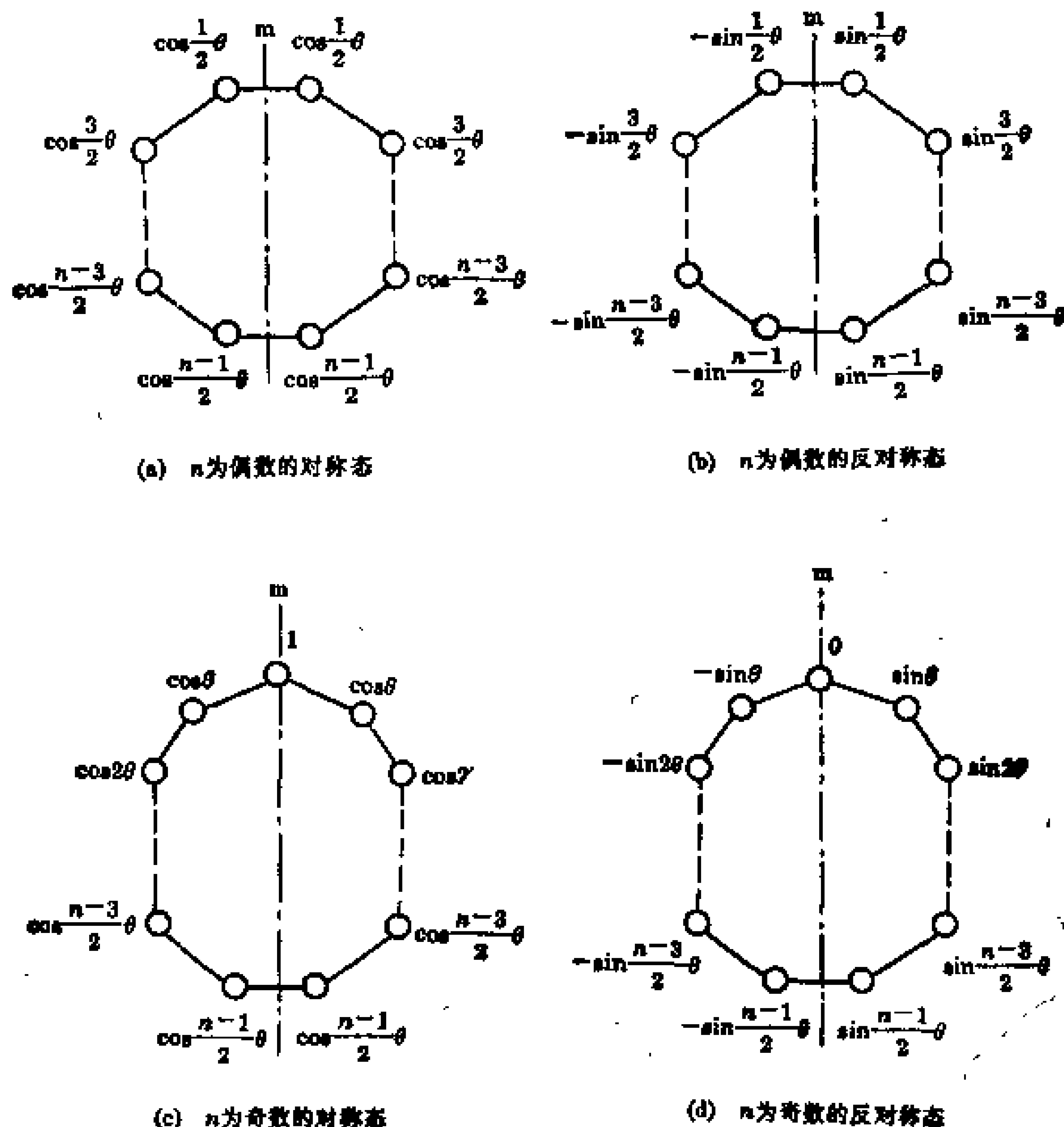
边界条件为

$$\sin\frac{n+1}{2}\theta=0,\quad \theta=\frac{2m'\pi}{n+1},\quad m'=1,2,\cdots<\frac{n}{2}$$

$$E_{m'}=\alpha+2\beta\cos\frac{2m'\pi}{n+1} \tag{4-29}$$

(3) 单环共轭多烯分子的三角函数法求解

只需将单环共轭多烯分子视为是直链共轭多烯分子的两端原子的原子轨道键合，讨论方法和前面类似，只是边界条件不同。参见图 4-5。



(a) n为偶数的对称态　(b) n为偶数的反对称态

(c) n为奇数的对称态　(d) n为奇数的反对称态

图 4-5 单环共轭烯烃分子三角函数表示组合系数图

1) n 为偶数分子

对称态：

边界条件为

$$2\cos\theta\cdot\cos\frac{n-1}{2}\theta=\cos\frac{n-3}{2}\theta+\cos\frac{n-1}{2}\theta$$

整理后可得

$$\sin\frac{n}{2}\theta=0,\quad \theta=\frac{2m\pi}{n},\quad m=0,1,2\cdots<\frac{n}{2}$$

$$E_m=\alpha+2\beta\cos\frac{2m\pi}{n} \tag{4-30}$$

反对称态：

边界条件为

$$2\cos\theta\cdot\sin\frac{n-1}{2}\theta=-\sin\frac{n-1}{2}\theta+\sin\frac{n-3}{2}\theta$$

整理后可得

$$\sin\frac{n}{2}\theta=0,\quad \theta=\frac{2m'\pi}{n},\ m'=1,2,\cdots\leqslant\frac{n}{2}$$

$$E_{m'}=\alpha+2\beta\cos\frac{2m'\pi}{n} \tag{4-31}$$

2) n 为奇数的分子

对称态和反对称态的边界条件和 n 为偶数的分子相同，所以结果和式(4-30)、(4-31)相同。

例 1 求苯分子离域 π 键分子轨道和能量

解： 参考图 4-5(a)和(b)

$$E_{m=0}=\alpha+2\beta\cos\cdot 0=\alpha+2\beta,\ E_{m'=1}=\alpha+2\beta\cos\frac{\pi}{3}=\alpha+\beta$$

$$E_{m=1}=\alpha+2\beta\cos\frac{\pi}{3}=\alpha+\beta,\quad E_{m'=2}=\alpha+2\beta\cos\frac{2\pi}{3}=\alpha-\beta$$

$$E_{m=2}=\alpha+2\beta\cos\frac{2\pi}{3}=\alpha-\beta,\quad E_{m'=3}=\alpha+2\beta\cos\pi=\alpha-2\beta$$

$$\psi_{m=0}=N\ (\cos 0\cdot\phi_1+\cos 0\cdot\phi_2+\cos 0\cdot\phi_3+\cos 0\cdot\phi_4+\cos 0\cdot\phi_5$$

$$+\cos 0\cdot\phi_6)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{6}}(\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4+\phi_5+\phi_6)$$

$$\psi_{m'=1}=N\left(\sin\frac{1}{2}\pi\cdot\phi_1+\sin\frac{1}{6}\pi\cdot\phi_2-\sin\frac{\pi}{6}\phi_3-\sin\frac{\pi}{2}\cdot\phi_4\right.$$

$$\left.-\sin\frac{5\pi}{6}\cdot\phi_5+\sin\frac{5\pi}{6}\phi_6\right)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{12}}\left(2\phi_1+\phi_2-\phi_3-2\phi_4-\phi_5+\phi_6\right)$$

$$\psi_{m=1}=N\left(\cos\frac{\pi}{2}\phi_1+\cos\frac{\pi}{6}\cdot\phi_2+\cos\frac{\pi}{6}\cdot\phi_3+\cos\frac{\pi}{2}\cdot\phi_4\right.$$

$$\left.+\cos\frac{5\pi}{6}\cdot\phi_5+\cos\frac{5\pi}{6}\cdot\phi_6\right)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{4}}(\phi_2+\phi_3-\phi_5-\phi_6)$$

$$\psi_{m'=2}=N\left(\sin\pi\cdot\phi_1+\sin\frac{\pi}{3}\cdot\phi_2-\sin\frac{\pi}{3}\cdot\phi_3-\sin\pi\cdot\phi_4\right.$$

$$\left.-\sin\frac{5\pi}{3}\cdot\phi_5+\sin\frac{5\pi}{3}\cdot\phi_6\right)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{4}}\left(\phi_2-\phi_3+\phi_5-\phi_6\right)$$

$$\psi_{m=2}=N\left(\cos\pi\cdot\phi_1+\cos\frac{\pi}{3}\cdot\phi_2+\cos\frac{\pi}{3}\cdot\phi_3+\cos\pi\cdot\phi_4\right.$$

$$\left.+\cos\frac{5\pi}{3}\cdot\phi_5+\cos\frac{5\pi}{3}\cdot\phi_6\right)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{12}}\left(2\phi_1-\phi_2+\phi_3+2\phi_4-\phi_5-\phi_6\right)$$

$$\psi_{m'=3}=N\left(\sin\frac{3\pi}{2}\cdot\phi_1+\sin\frac{\pi}{2}\cdot\phi_2-\sin\frac{\pi}{2}\cdot\phi_3-\sin\frac{3\pi}{2}\cdot\phi_4\right.$$

$$\left.-\sin\frac{5\pi}{2}\cdot\phi_5+\sin\frac{5\pi}{2}\cdot\phi_6\right)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{6}}\left(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4+\phi_5-\phi_6\right)$$

三角函数法求解 HMO 和能量时，不必求解高阶行列式，掌握方法后计算十分方便。

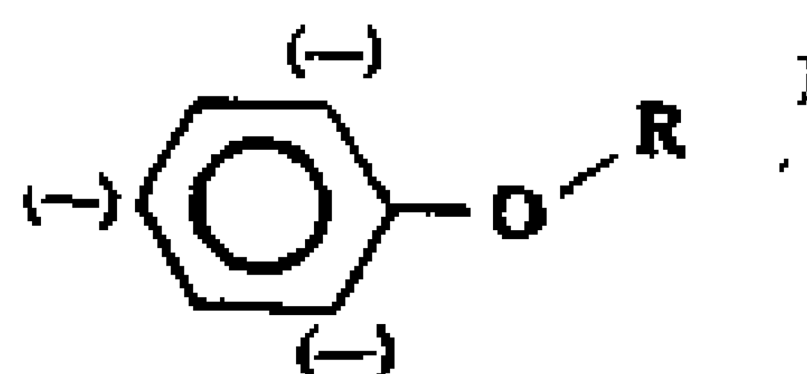
4.3.4 离域 π 键分子的性质

离域 π 键的生成不限于单双键交替的共轭分子，只要能满足下面两个条件，都可生成离域π键。

a．参与离域 π 键的 n 个原子必须共面，且都能提供一个垂直于该面的 p 轨道。

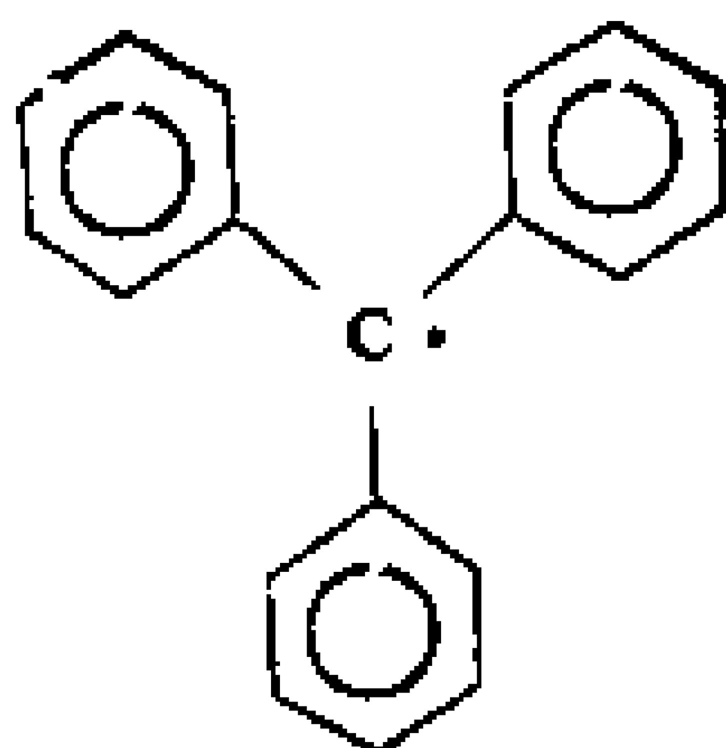
b．π 电子总数 m 要小于 2 倍的 p 轨道数所生成的离域π键可用Π_n^m表示，n 为组成离域 π 键的原子数，m为离域 π 键中的电子数。

苯分子的离域 π 键为Π_6^6，由分子图计算结果可知苯分子中各碳原子的电荷密度 ρ_i均为 1，各碳碳键键级均为 0.677，各碳原子的自由价均为 0.378，这就是说，苯分子的共轭效应使分子中各 C—C 键完全平均化，六个碳原子是不可区分的，分子结构应表示为 。正因为各碳原子自由价F_i均相等，而且很小，所以苯分子一般不容易发生加成反应。苯分子的离域能为 -2β，所以离域π键很稳定。但是，当苯环上有一个取代基团时，如酚醚分子，各碳原子上电荷密度 ρ_i发生变化，使ρ_2、ρ_4、ρ_6大于ρ_3和ρ_5



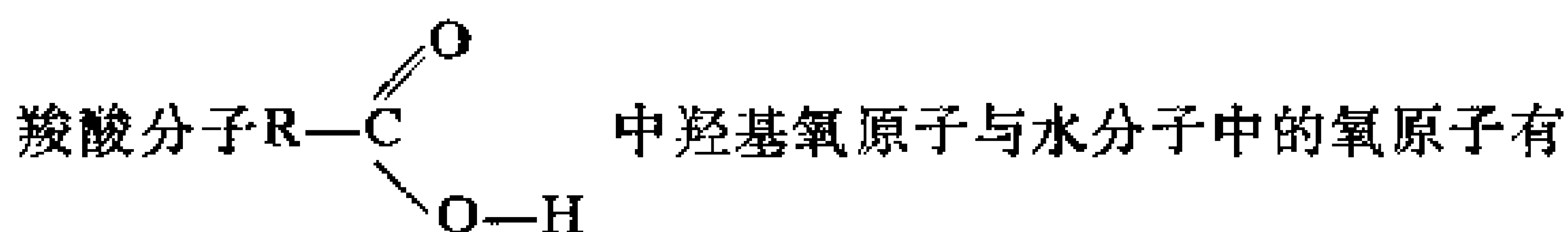
亲电试剂(如硝基正离子 NO_2^+)易在邻、对位发生取代反应。亲核试剂(如硝基负离子NO_2^-)易在间位发生取代反应。

下面的游离基分子由于生成Π_{19}^{19}离域 π键，其中19个 π 电子共属于整个分子，共轭效应的结果使该分子失去了一般自由基的活



泼性。一般情况下，所生成的离域 π 键愈大，共轭效应愈大，分子愈稳定。例如，氯丙烯中的氯电离后，分子中的小 π 键将变成 Π_3^2，以致丙烯基正离子稳定性好，所以氯丙烯中的氯较活泼。而氯乙烯中的氯电离后，分子的 π 键部分并不变化，所以氯乙烯中的氯没有氯丙烯中的氯活泼。

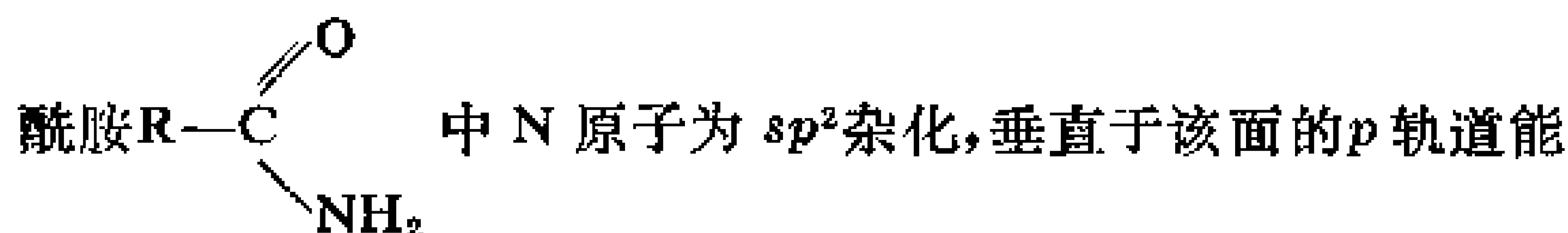
石墨中各碳原子都是 sp^2 杂化，各自与相邻三个碳原子生成 σ 键，每个碳原子的另一个 p 轨道垂直于 σ 骨架平面，组成 Π_n^n 大 π 键，石墨晶体内为层型结构，层内由于大 π 键的存在，使导电性良好，层与层之间由分子间力结合而成，导电性要小得多，这就导致了石墨晶体导电性的各向异性的性质。



羧酸分子R—C(=O)—O—H 中羟基氧原子与水分子中的氧原子有类似情况，为 sp^3 不等性杂化，所以不能与C=O键形成共轭。但是，羧酸的水溶液由于水的溶剂化作用，使分子中氢电离出来，



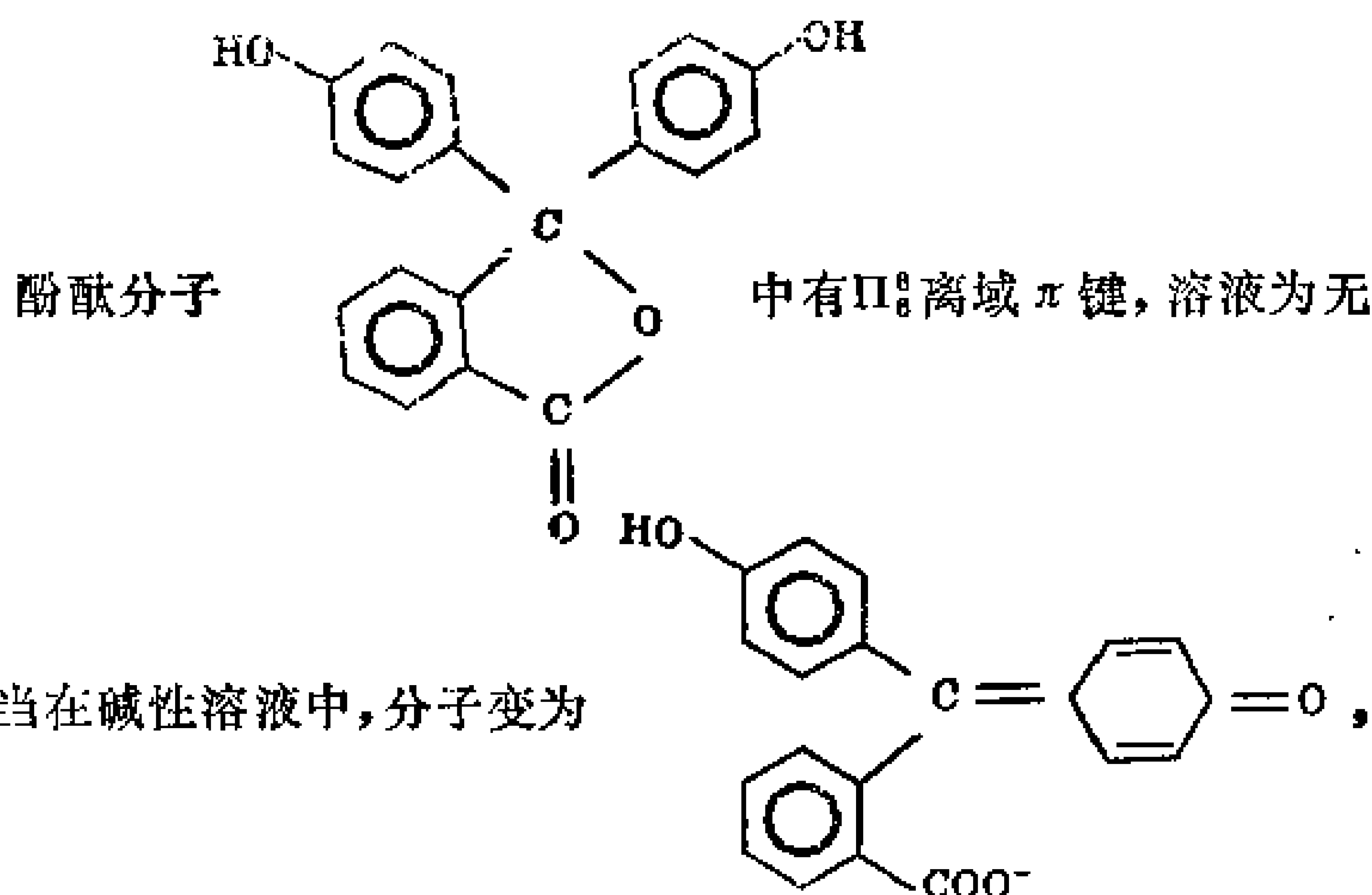
R—C(=O)—O⁻ 中的氧原子无需杂化，能参与离域 π 键，生成 Π_3^4 离域 π 键，因此，在水溶液中羧酸容易电离出氢离子而呈酸性。



酰胺R—C(=O)—NH₂ 中N原子为 sp^2 杂化，垂直于该面的 p 轨道能参与离域 π 键，生成 Π_3^4 离域 π 键，N原子上的孤对电子由于共轭效应和羰基的诱导效应，偏移向C原子，降低了N原子上的电荷

密度，所以酰胺分子的碱性要比氨分子弱。

酚酞分子



中有Π_{8}^{8}离域π键，溶液为无色，当在碱性溶液中，分子变为（见上图），存在Π_{22}^{22}离域π键，由于π键增大，能级间隔变小，电子跃迁产生的吸收光波长向长波方向移动，进入可见光区，成为红色溶液。这就是酸碱指示剂的显色原因。

CO_2分子存在两个离域π键，分别为$\Pi_{3,y}^{4}$和$\Pi_{3,z}^{4}$，它们分别表示在yx平面和xz平面的两个离域π键，因此，CO_2分子是直线性分子。又如O_3分子存在Π_{3}^{4}离域π键，NO_2分子存在Π_{3}^{3}离域π键，它们都是V字型分子。

要了解分子的离域π键，一般先分析分子的σ键骨架，再由各原子的轨道情况和电子数决定是否能生成离域π键，生成怎样的离域π键。分子中的离域π键的生成给分析分子的各种物理化学性质带来很多有用的信息。

4.4 分子轨道的对称性和反应机理

60年代中理论有机化学和量子化学的最大成就是分子轨道的对称守恒原理，这方面主要有前沿轨道理论、能量相关理论和穆别斯(*Möbious*)的结构理论。本节介绍前两种理论的基本方法，

并且介绍唐敖庆先生在这方面研究的一种方法。

一个化学反应，实际上可以分若干步实际过程，每一步过程就称为基元反应，基元反应是决定反应机理的。一个基元反应过程是一些旧键的破坏和新键的产生过程，而且它们必然是同时发生的。化学反应能否进行，以及反应的限度问题是由化学势决定的；反应进行的速度，即难易程度是由反应活化能决定的。只有反应所涉及的分子轨道满足一定的对称性原则，反应中涉及的电荷转移满足电负性原则时，反应的活化能才比较小，反应很容易进行，只需要给反应体系加热(分子处基态)就能进行。若一个化学反应不满足上述两个原则时，活化能大，反应进行困难，有些反应可以通过对体系的光辐射(分子被激发到激发态)来降低活化能。

有很多化学反应，尽管在热力学方面是允许的，但由于反应机理决定了反应存在很大的活化能，以使实际反应速度慢到不易察觉的程度。催化剂的作用就是改变反应的机理，使每一步基元反应中都满足上述两个原则，反应活化能大大降低，反应就容易进行。

若一反应为基元反应，则其逆反应也一定是基元反应，并且它们必然经历同一个过渡态，这就是微观可逆性原理。

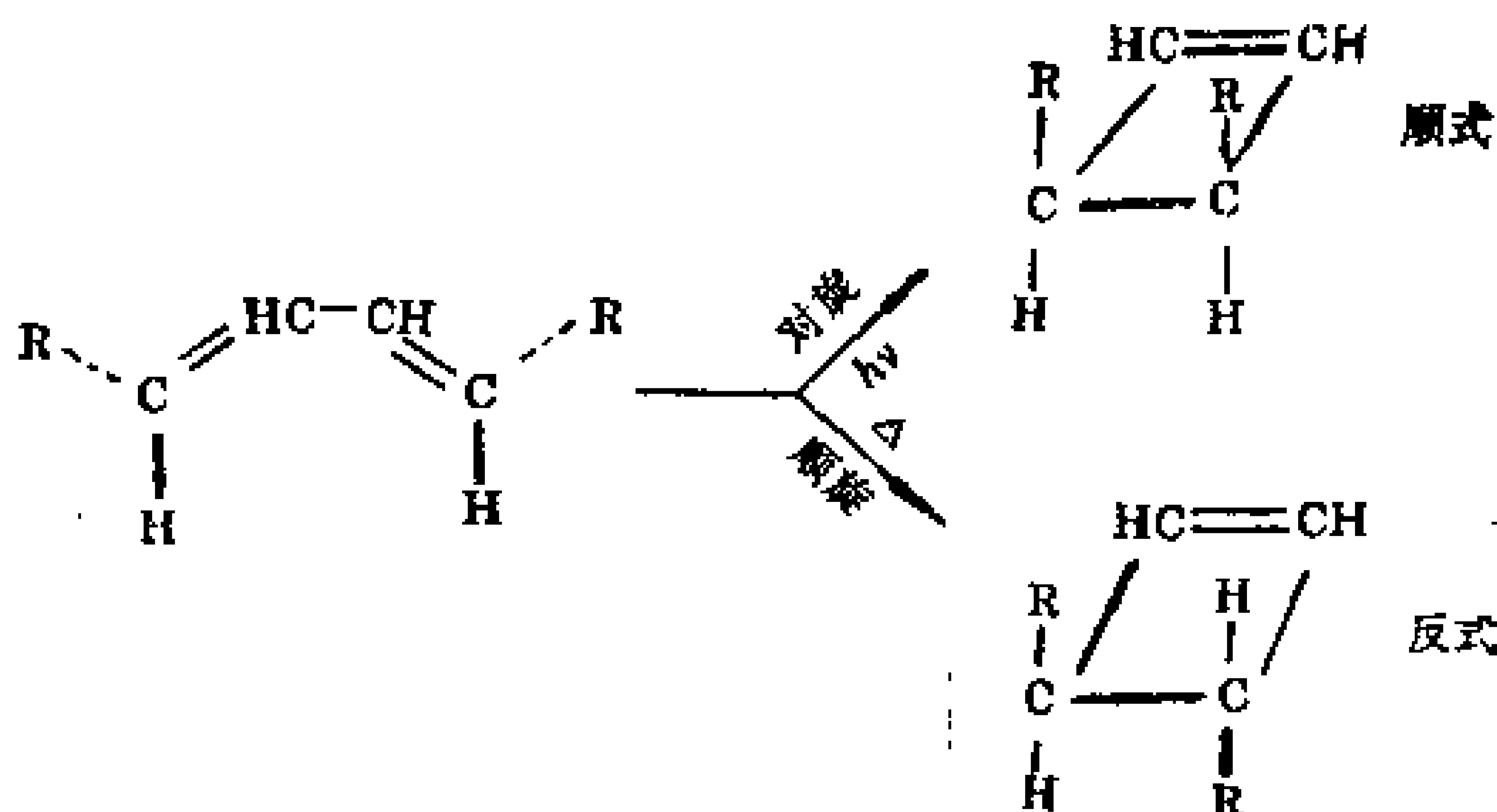
4.4.1 前沿轨道理论

这是由福田谦一在70年代初提出的。该理论认为分子中发生反应的分子轨道是分子组态中的已占据电子的能量最高的轨道，称为最高占据轨道(HOMO)；以及未占据电子能量最低的轨道，称为最低空轨道(LUMO)，这组轨道称为分子的前沿轨道。

(1) *单分子基元反应*

在反应条件下，分子最高占据轨道在满足对称性原则时，反应容易进行。

例 1　顺丁二烯衍生物经环化后，可生成顺式环丁烯衍生物或反式环丁烯衍生物。



若在加热(Δ)条件下，分子处基态，组态为ψ_1^2、ψ_2^2、ψ_3、ψ_4，最高占据轨道是丁二烯离域π键的ψ_2轨道，该轨道图形前一节已得出。如图 4-6(a)所示，两端碳原子的p轨道只有同时向一个方向旋转 90°角，才能使轨道同号重叠而成新的σ分子轨道，这种旋转方式称为"顺旋"。可见，顺丁二烯衍生物在加热时，是顺旋环化生成反式环丁烯衍生物。

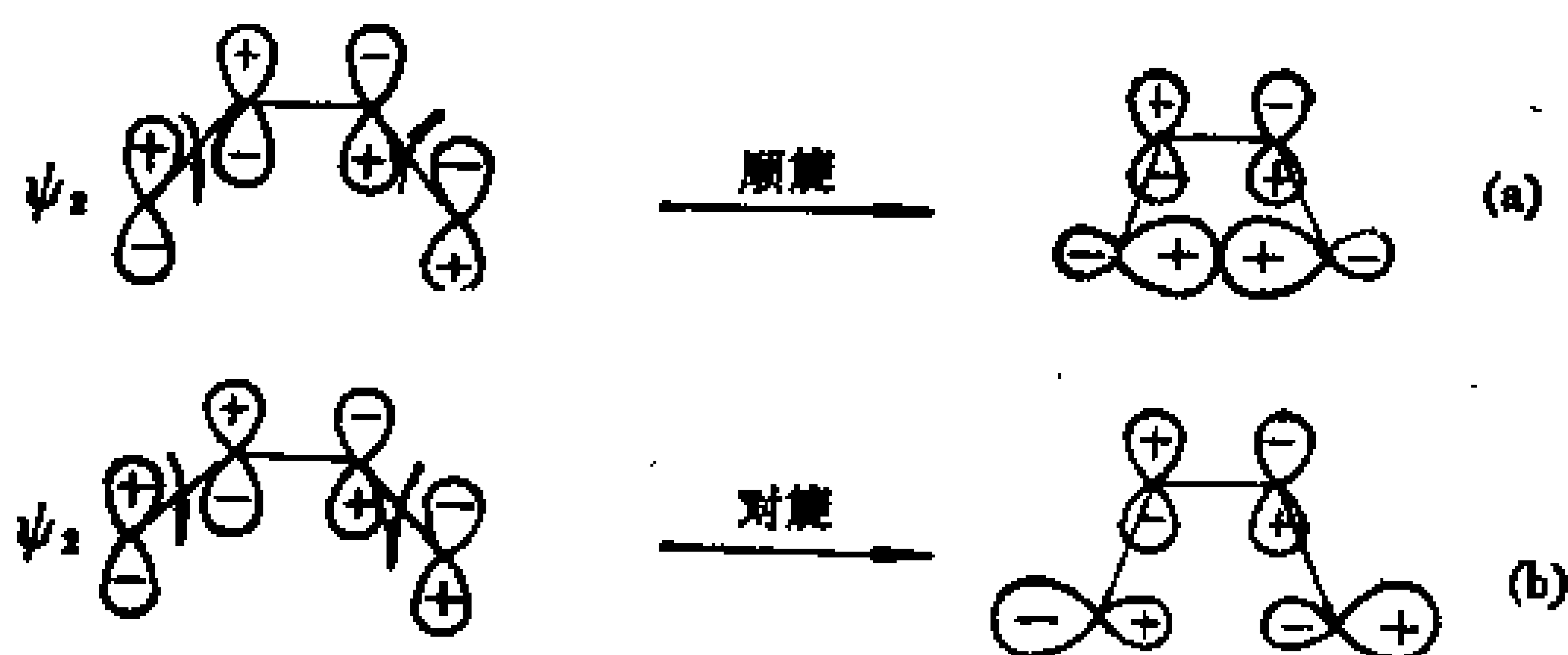


图 4-6　丁二烯最高被占轨道的顺旋和对旋

若在光照($h\nu$)条件下，分子处激发态，组态为ψ_1^2、ψ_2^1、ψ_3^1、ψ_4。最高占据轨道为ψ_3轨道。如图 4-6(b)所示，只能通过"对旋"(两端p轨道相对旋转 90°角环化，得顺式环丁烯衍生物。

同样方法可证明共轭多烯分子环化反应的情况如表4-3所列，表中n可为1,2,3…等整数。由于是基元反应，所以逆反应(开环反应)也具有相同情况。

表 4-3 共轭多烯环合反应情况

π电子数	MO对称性		反应条件	反应方式
	C_2	σ		
4n	S	A	Δ	顺旋
	A	S	hν	对旋
4n+2	A	S	Δ	对旋
	S	A	hν	顺旋

(2) 双分子基元反应

在反应条件下，一个分子的最高占据轨道和另一个分子的最低空轨道在对称性匹配的前题下，还要满足电子转移时的电负性要求，反应才容易进行。

例 2　　$N_2+O_2 \rightarrow 2NO$

当 N_2分子和 O_2分子靠近时，它们的前沿轨道的对称性如图 4-7 所示。(a)为 N_2分子的$2\sigma_g$(HOMO)和O_2分子的 π^*_{2p}(LUMO)对称性不匹配的情况；(b)为 N_2分子的 $1\pi_g$(LUMO)和 O_2分子的 π^*_{2p}(HOMO)对称性匹配的情况(占据一个电子的分子轨道，既是 HOMO 也是 LUMO)，但电子由电负性大的 O_2分子转移到电负性小的 N_2分子是不符合电负性要求的，所以上述反应不易进行。实际上反应活化能高达 389kJ·mol^{-1}。

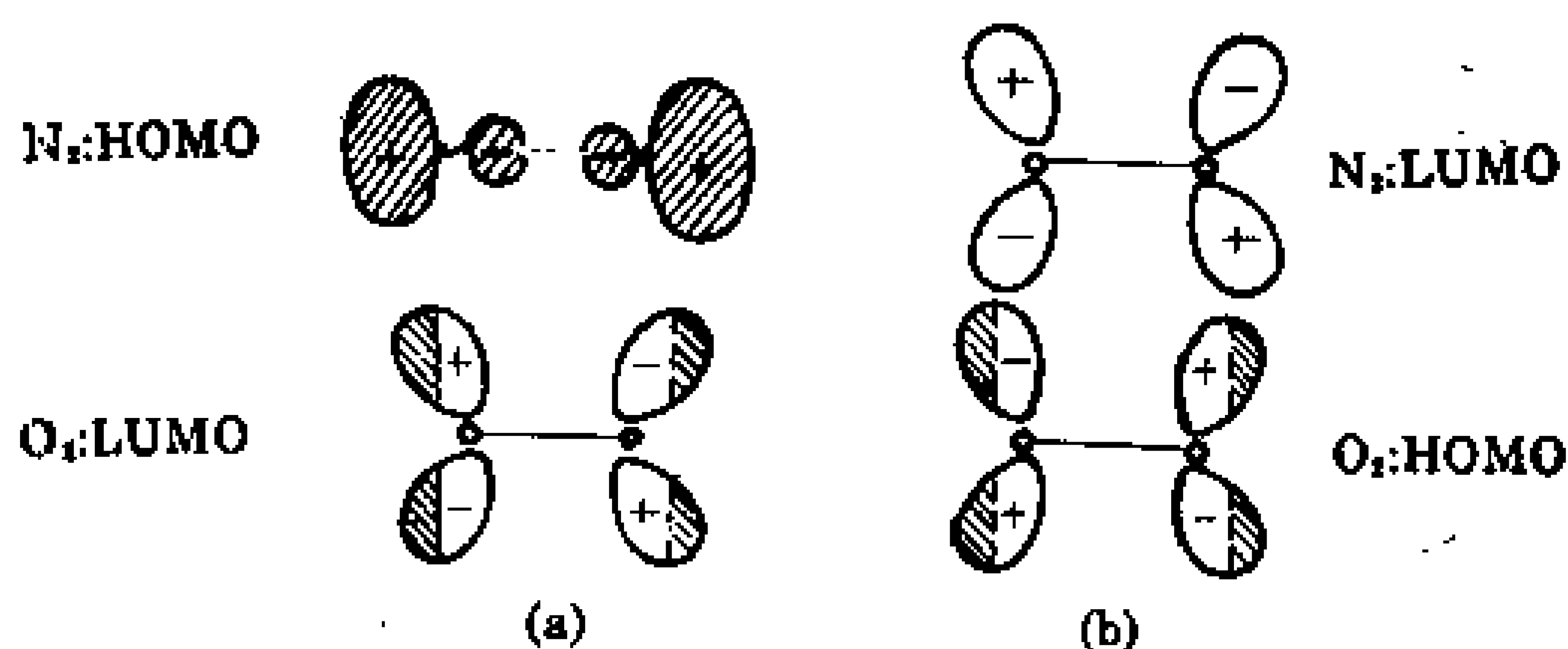
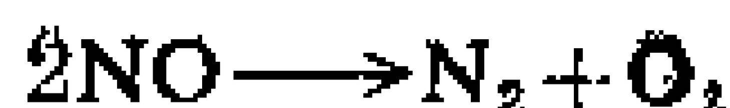


图 4-7 N_2和O_2前线轨道相互作用

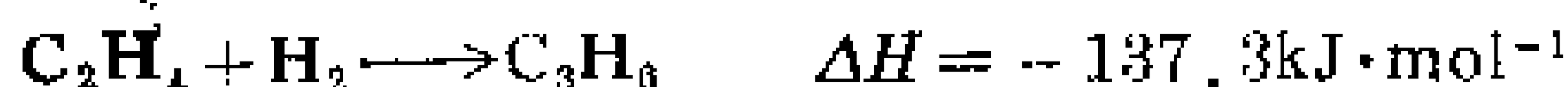
根据微观可逆性原理可知上述反应的逆反应



$$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$$

也很难进行(活化能为 209kJ·mol⁻¹)。尽管从热力学角度可知此反应为化学势降低的自发反应，但是由于动力学过程存在着高活化能的障碍，以致实际上汽车尾气中的 NO 不会分解成 N_2和 O_2，而是与 O_2 反应生成 NO_2，造成环境的污染。

例 3　烯烃加氢反应由于反应过程中 π 键消失，生成的 σ 键键能大于 π 键，所以反应为放热反应。乙烯加氢反应



$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_3H_6 \qquad \Delta H = -137.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

热力学角度分析为自发过程。动力学角度分析，活化能大不易进行，其原因就是轨道对称性不匹配，如图 4-8(a)和(b)所示。为了降低反应活化能，可用过渡金属(外层为 d 电子)为催化剂，以改变反应机理，如图4-8(c)所示。

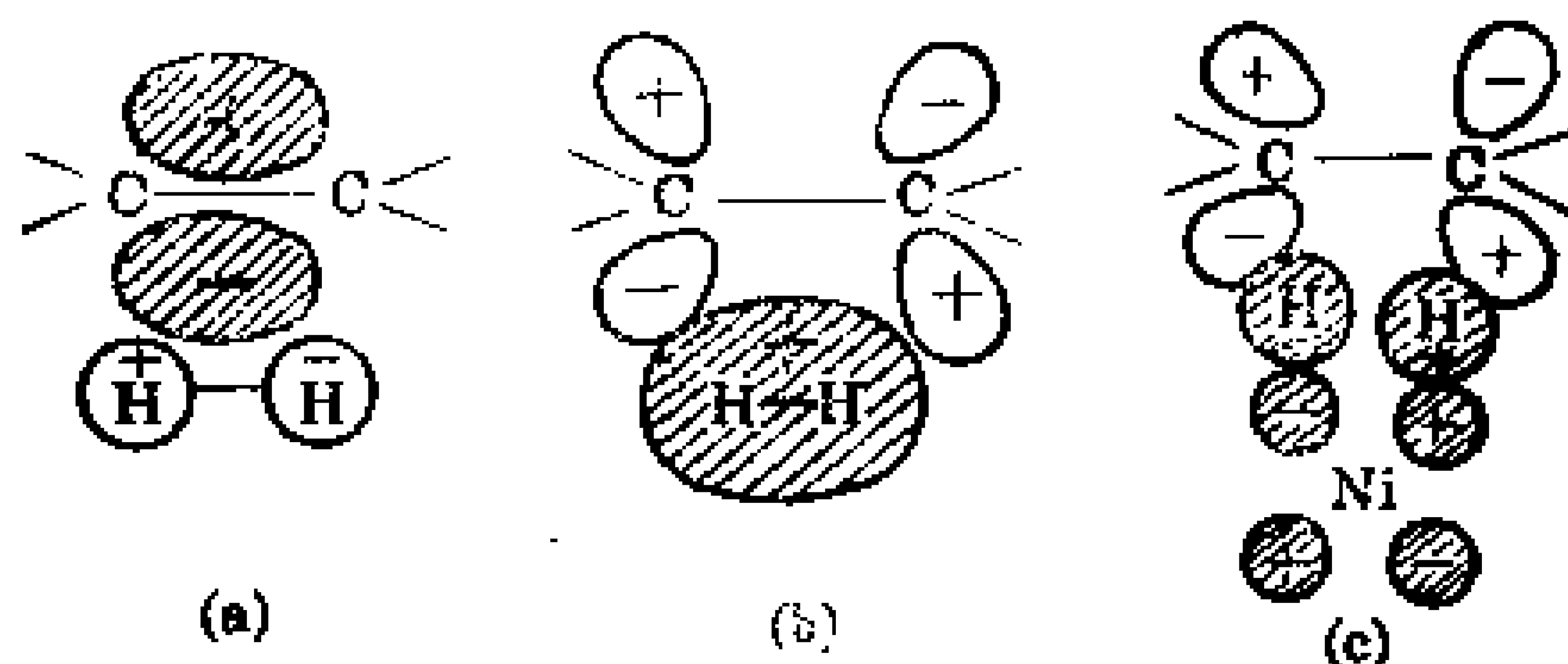
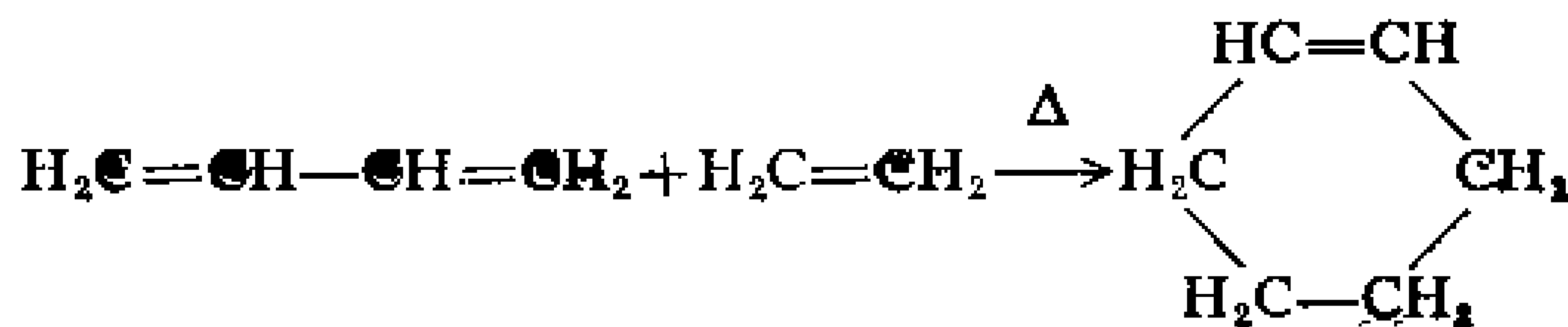


图 4-8　乙烯加氢反应

过渡金属元素外层有占电子的 d 轨道。当 H_2的反键轨道 σ_{1s}^*(LUMO)与催化剂 d 轨道结合，并得到电子而变成 HOMO 时，不但 H_2的 σ 键被削弱，而且能与 C_2H_4的π^*(LUMO)对称性匹配结合，电子由 H_2分子转移至 C_2H_4分子的 π^*轨道后，C_2H_4的 π键被削弱，所以反应就容易进行。目前工业上加氢催化剂常用 Ni、Pd等金属元素。

例 4　丁二烯和乙烯环加成生成环己烯的反应



由于它们的前沿轨道对称性匹配，如图 4-9 所示，反应只需加热就能进行。

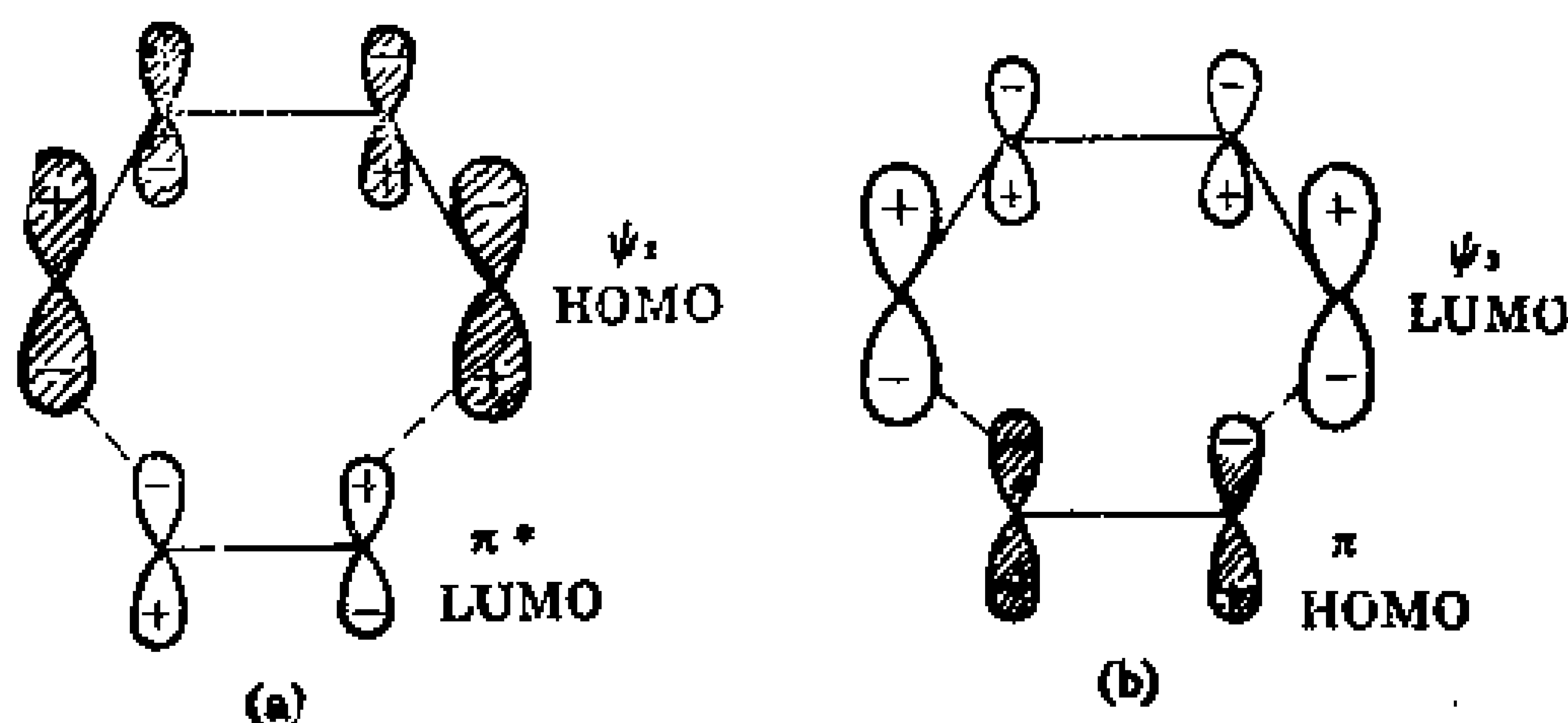


图 4-9　丁二烯和乙烯加成反应

4.4.2　分子轨道对称守恒原理（能量相关理论）

这个理论方法最早由伍德沃德（*Woodward*）和霍夫曼（*Hoffmann*）在 60 年代提出。该方法是将反应中消失的分子轨道与生成的分子轨道分别按能量高低列出，然后将两组轨道中能量相近的、对称性相同的轨道用相关线连接起来，连接时相同对称性的相关线不能相交，最后根据得到的能量相关图加以分析。以丁二烯环化生成环丁烯分子的反应为例。

反应中消失丁二烯Π_4^4离域 π 键的四个分子轨道，生成环丁烯中一个 σ 键的 σ 和 σ^*轨道和一个 π 键的 π 和 π^*轨道，按能量高低次序列出如图 4-11 所示。丁二烯离域 π 键轨道在旋转环化过程中存在着两种对称性，如图 4-10 所示，（a）为顺旋过程中始终存在一个通过中心，且平行于分子平面的 C_2旋转轴（轨道沿此轴旋转 180°后图形不变）；（b）为对旋过程中始终存在的一个平分分子的对称面 σ。分别找出各轨道对 C_2和 σ 的对称性，用 S 表示对称，用 A 表示反对称，如表 4-3 所示。

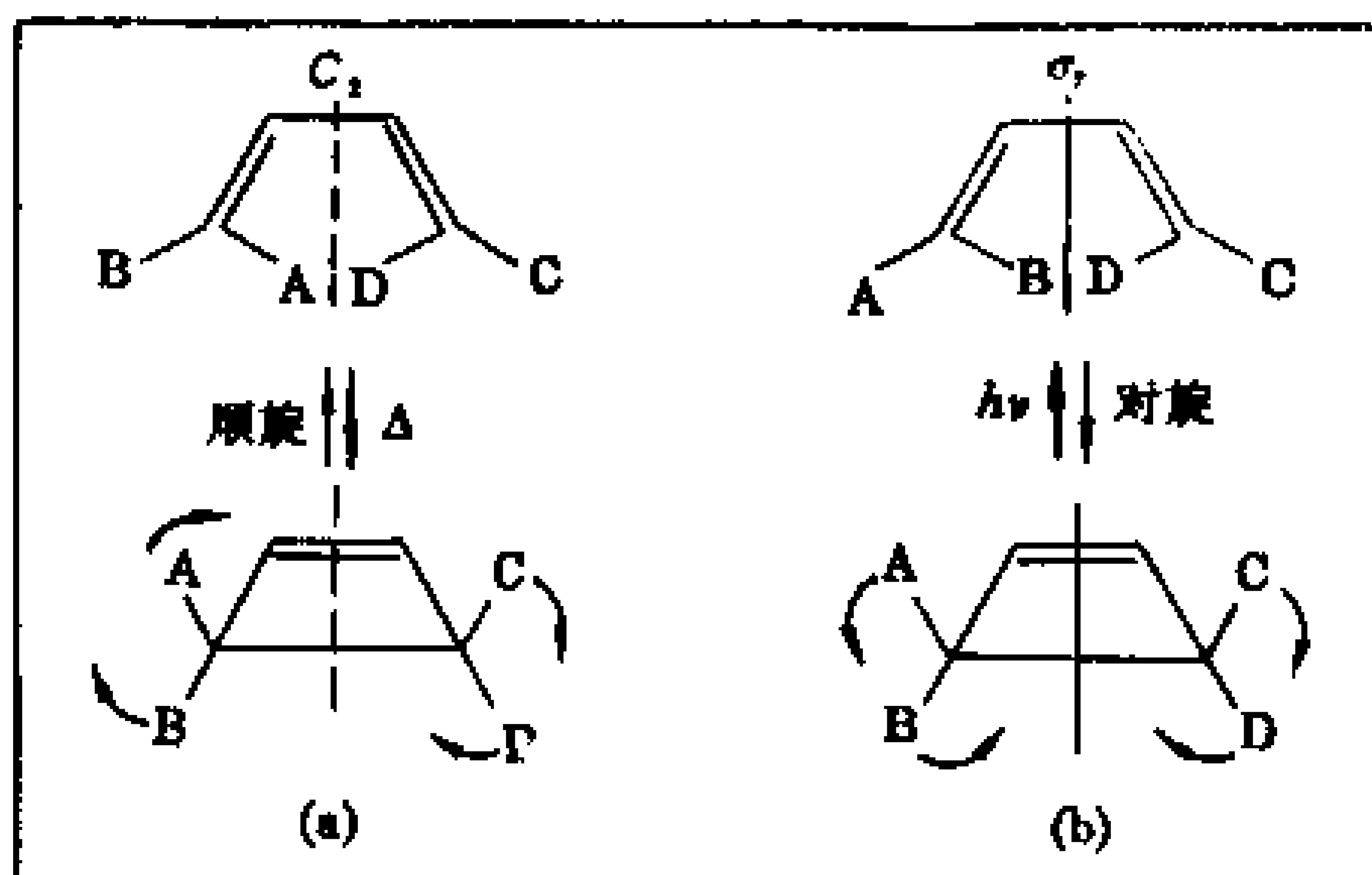


图 4-10 丁二烯在不同条件下的电环合

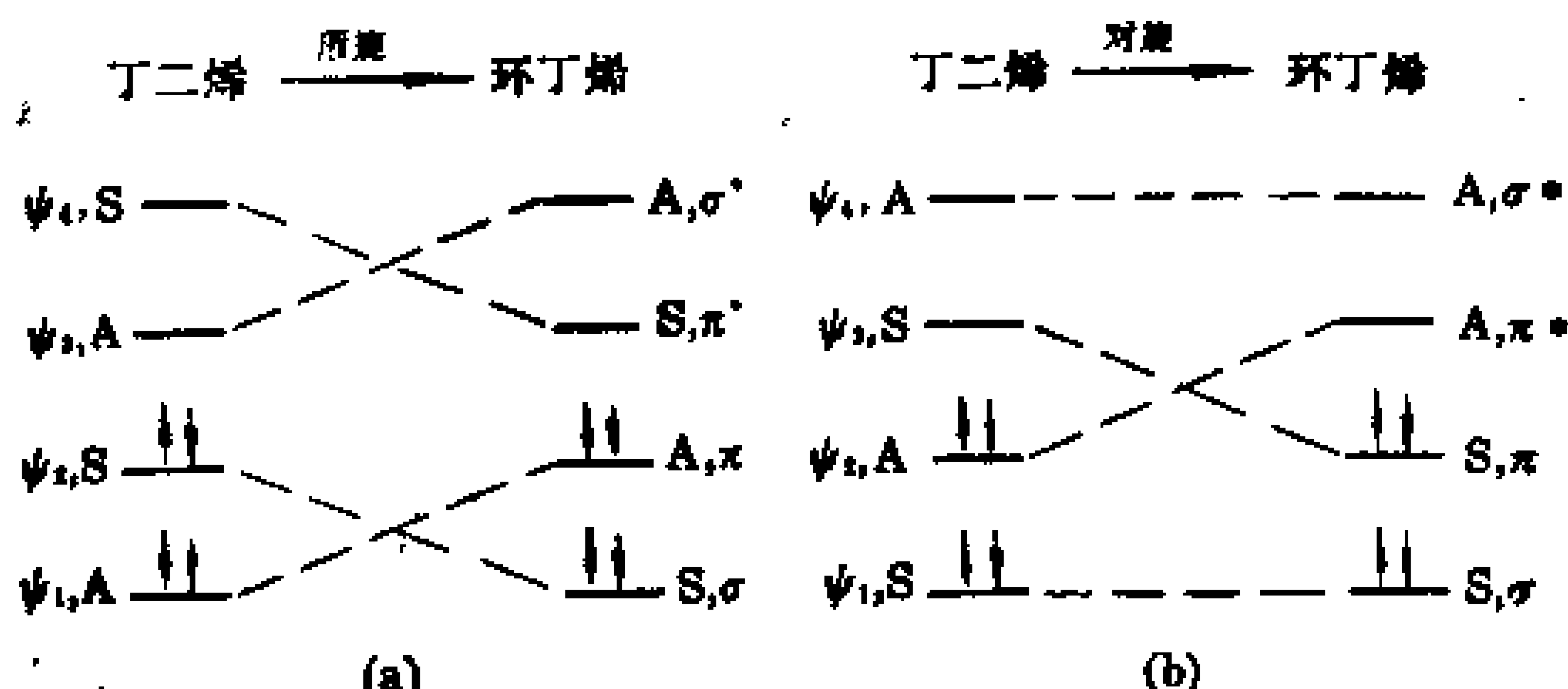


图 4-11 丁二烯-环丁烯顺旋(a)和对旋(b)相互转化时的轨道能级相关图

按上述能量和对称性相关的方法。对于顺旋环化，考虑C_2旋转轴的对称性，得图 4-11(a)所示的能量相关图，由相关线可知反应物基态的分子轨道与产物基态(σ^2、π^2)的轨道相关连，说明反应物处基态能环化成产物，所以丁二烯顺旋环化只需加热就能进行。关于对旋环化，须考虑对称面σ的对称性，得图4-11(b)所示的能量相关图，由相关线可知，反应物基态的轨道与产物激发态轨道相关连，反应活化能很大，需要光照将反应物激发到激发态(ψ_1^2、ψ_2^1、ψ_3^1)后，反应物轨道才与产物基态轨道相关连，所以丁二烯对旋环化必需在光照条件下进行。

以上两种方法结果相同，但前沿轨道理论应用更为方便。

4.4.3 分子轨道能级转化图

在 1975 年我国科学家唐敖庆等人，将分子轨道对称守恒原理做出了进一步的发展。这种理论方法不必了解分子轨道的对称性，它涉及了反应初、终态的轨道能级，而且能用分子轨道理论计算出反应过程中能量随反应坐标的变化，从而提供了一条从理论上计算反应活化能的途径。

以直链共轭多烯分子环化反应为例。分子两端碳原子的 $2p_z$ 轨道未旋转时，链上任意两个相邻碳原子的 $2p_z$ 轨道都是平行的，它们的相互作用能为 β。当两端碳原子的 $2p_z$ 轨道旋转过角度 ϕ 时，作用能由 β 变为 $\beta\cos\phi$ 中，此时两个端点碳原子的 $2p_z$ 轨道间作用能由 0 变为 $\gamma(1-\cos\phi)$（其中 γ 为旋转 $90°$ 角后两 $2p_z$ 轨道结合成 σ 键时的作用能），旋转后 $2p_z$ 轨道异号重叠则为 $-\gamma(1-\cos\phi)$，如图 4-12 所示。

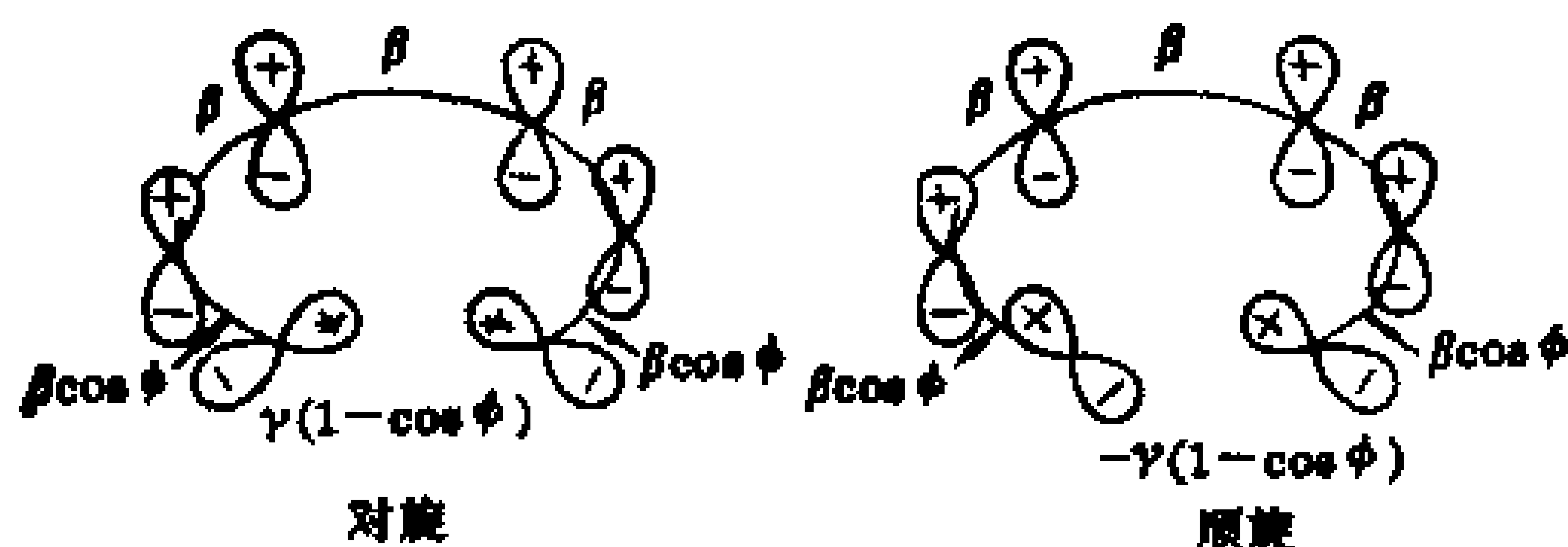


图 4-12 电环化和电开环反应中 π 轨道间的相互作用

用 HMO 法处理上述模型。若为丁二烯分子，当 $\phi=0$ 时就是前一节的讨论结果，是反应物初态，当 $\phi=\frac{\pi}{2}$ 时就是环丁烯的两个 σ 轨道和两个 π 轨道，为终态。当 $0<\phi<\frac{\pi}{2}$ 时，用 HMO 法可得久期行列式为

$$\begin{vmatrix} x & \cos\phi & 0 & \xi(1-\cos\phi) \\ \cos\phi & x & \cos\phi & 0 \\ 0 & \cos\phi & x & \cos\phi \\ \xi(1-\cos\phi) & 0 & \cos\phi & x \end{vmatrix}=0$$

其中 $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$，$\xi=\gamma/\beta$。将 ϕ 从 0 到 $\frac{\pi}{2}$ 内各值代入计算轨道的能量，可得图 4-13(a)和(b)(顺旋和对旋)的分子轨道能级转化图。这就是前面能量相关图中的结果，但这里的能量转化已与环化过程有关，同样可分析得知顺旋环化只需加热，对旋环化必须光照。

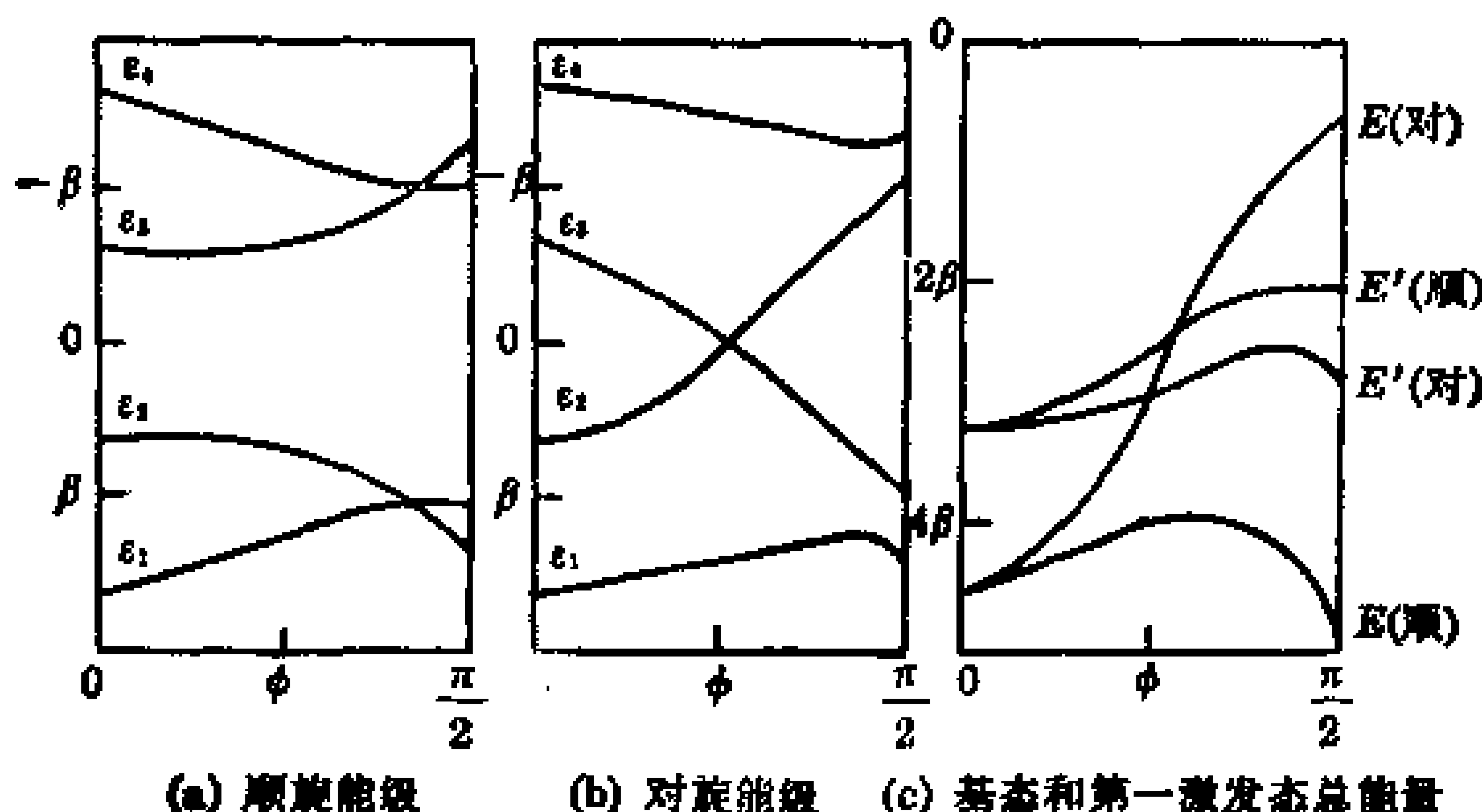


图 4-13 能量变化曲线

分子处基态时，组态为(ψ_1^2、ψ_2^2)，按顺旋环化的总能量随 ϕ 的变化$E_{(顺)}=2E_1+2E_2$；按对旋$E_{(对)}=2E_1'+2E_2'$。分子处第一激发态(ψ_1^2、ψ_2^1、ψ_3^1)时，按顺旋环化总能量随 ϕ 的变化 $E'_{(顺)}=2E_1+E_2+E_3$；按对旋 $E'_{(对)}=2E_1'+E_2'+E_3'$。这四种情况的总能量随 ϕ 变化关系为图 4-13(c)所示。由图可见反应中

$$E_{(顺)}<E_{(对)},\ E'_{(顺)}>E'_{(对)}$$

所以基态时顺旋活化能低(曲线最高点至初态能量的垂直高度)，激发态时对旋活化能低。从图中可以计算出丁二烯顺旋闭环反应活化能为 -0.6β，环丁烯顺旋开环反应活化能为 -0.8β，这和实验值是一致的。

这种分子轨道能量转化图的方法，提供了一种用量子化学研究微观反应动力学的新途径，活化能的理论计算对化学动力学研究具有很大作用。

4.5 配位化合物结构和性质

配位化合物是由中心原子M(或离子)和配位体L(可以是离子或分子)以配位键结合而成的化合物。它的结构和各种性质都具有一些共同特点。本节简单介绍一些配位化学的理论方法和一些配位化合物的性质。

4.5.1 配位化合物的概述

(1) 配位化合物分类

配位化合物可表示为M_mL_n。n为配位体数目，也称配位数，一般每个配位体提供一对孤对电子配位，有的配位体可提供一对以上的配位孤对电子，乙二胺分子中两个氮原子上都有孤对电子对，它们能与同一中心原子配位，如二乙二胺合铜离子$\left[\begin{matrix}H_2C-H_2N \\ | \\ H_2C-H_2N\end{matrix}\right\rangle Cu\left\langle\begin{matrix}NH_2-CH_2 \\ | \\ NH_2-CH_2\end{matrix}\right]^{2+}$，称为螯合配位体，相应的化合物称螯合物。配位数一般为2至12不等，以4和6最为常见。

中心离子M常为过渡金属原子或离子，具有未占满电子的d轨道，有时也可以是主族元素。$m \neq 1$的配位化合物称多核配位化合物，若存在M-M型共价键，又称为金属簇化合物。

配位体L为有机分子时，又称金属有机配位化合物，这是一个近年来发展很快的新领域。

(2) 配位化合物结构理论方法

讨论配位化合物结构的理论方法可分为价键理论和配位场理论，配位场理论实际上是早期晶体场理论结合分子轨道理论发展起来的。下面简单介绍一下它们的特点。

1) 配位化合物的价键理论　通过物质磁化率的测定，可以得到分子的自旋磁矩

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

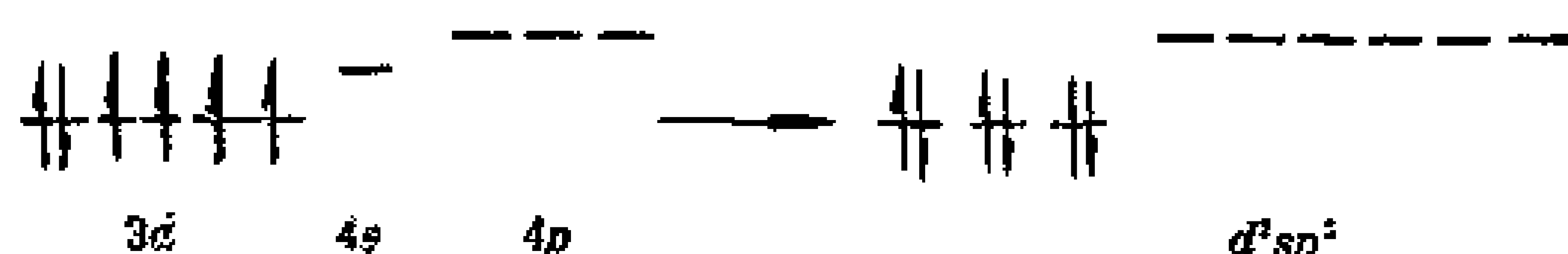
S为分子的自旋量子数。一个电子的自旋量子数为$\frac{1}{2}$，当分子内存在 n 个自旋未配对(自旋平行)的电子对，分子的自旋量子数 $S=\frac{n}{2}$，代入上式后μ_S为

$$\mu_S=\sqrt{n(n+2)}\ \mu_B \tag{4-32}$$

由实验测得 μ_S后，可知分子中自旋未配对的电子数 n。

配位化合物的中心原子(或离子)一般具有未充满电子的 d 轨道，如Fe^{2+}离子的 5 个 d 轨道中占有 6 个 d 电子(称d^6离子)，其中自旋未配对电子数 $n=4$。当中心离子与配位体结合成配位化合物分子时，有的分子的 n 值降低，称为低自旋(LS)配位化合物，有的分子的 n 值不变，称为高自旋(HS)配位化合物。价键理论就将配位化合物分成低自旋和高自旋两类。

$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子实验测得 $n=0$，所以为低自旋配位化合物。6 个配位体提供 6 对孤对电子，中心离子Fe^{2+}为 $3d^64s^04p^0$，为了提供 6 个空轨道以接受配位体的 6 对孤对电子，中心离子的 d 电子将发生重排，6 个 d 电子进入 3 个 d 轨道完全配对，其余 6 个空轨道为 d^2sp^3杂化轨道，可安排配位体 6 对孤对电子，整个离子的$n=0$。



按等性杂化的键角公式(4-3)可知这 6 个杂化轨道的极大值方向在$\pm x$、$\pm y$、$\pm z$ 方向，6 个配位体沿此 6 个方向靠近中心离子，形成正八面体构型的分子。这种由中心离子提供空轨道，配位体提供孤对电子而生成的配位键称为共价配键。具有共价配键的 LS 配位化合也常有 4 配位的，如$[Ni(CN)_4]^{2-}$、$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$等，它们的 $n=0$，轨道为 dsp^2杂化，4 个杂化轨道方向在同一平面内互为 90°，所以分子为平面四方形。

$[FeF_6]^{4-}$离子实验测得 $n=4$，分子为 HS 配位化合物。n值不

变，表示 d 电子没有发生重排，中心离子与配位体间靠静电引力结合而成，称为电价配键。为使 6 个配位体之间相互排斥减小，分子也是正八面体结构。4 配位具有电价配键的 HS 配位化合物的结构为正四面体结构，例如 VCl_4等分子。

价键理论方法比较简单。但是用高、低自旋来区分配位键对有些分子不适用(d^1、d^2、d^3、d^9等离子)，对配位化合物的复杂的光谱现象和结构的畸变(变形)等也无法得到合理的解释。

2) 配位场理论　要了解配位场理论方法，首先要清楚晶体场理论和分子轨道理论方法。

晶体场理论认为 M 在 L 的静电作用力场中，5 个 d 轨道受到的作用力大小不同，使它们分裂成能量不同的几组轨道。如 6 配位的八面体场中，d_{z^2}和$d_{x^2-y^2}$两轨道能量升高，d_{xy}、d_{yz}、d_{zx}的能量降低，这两组轨道的能量差为Δ，它的数值大小体现了中心离子和配位体之间相互作用的强弱。

分子轨道理论考虑了中心离子的 $(n-1)d$、ns和 np 轨道与配位体分子轨道(或原子轨道)间的组合，在满足分子轨道成键三原则的条件下，组成配位化合物的分子轨道，同样可有 σ 轨道、π 轨道等。

配位场理论实质上是配位化合物的分子轨道理论，同时吸收了晶体场理论的成功之处，又利用了配位化合物分子结构的高度对称性简化处理过程，它是目前广泛使用研究配位化合物结构和性质的最重要的方法。

4.5.2 配位场理论简介

(1) ML_6八面体场的分子轨道及各种配位场中 d 轨道的分裂

大多数 6 配位化合物为八面体结构。可设中心离子 M处在坐标系原点，具有$(n-1)d$、ns、np 轨道；6 个配位体从坐标系的$\pm x$、$\pm y$、$\pm z$ 轴方向靠近中心离子，它们的 6 个 σ 群轨道(6 个经组合后的新轨道)规定为 x、y、z 方向的是σ_1、σ_2、σ_3，$-x$、$-y$、$-z$方向的

是 σ_4、σ_5和 σ_6。这些轨道之间的对称性匹配的组合如图 4-14所示。

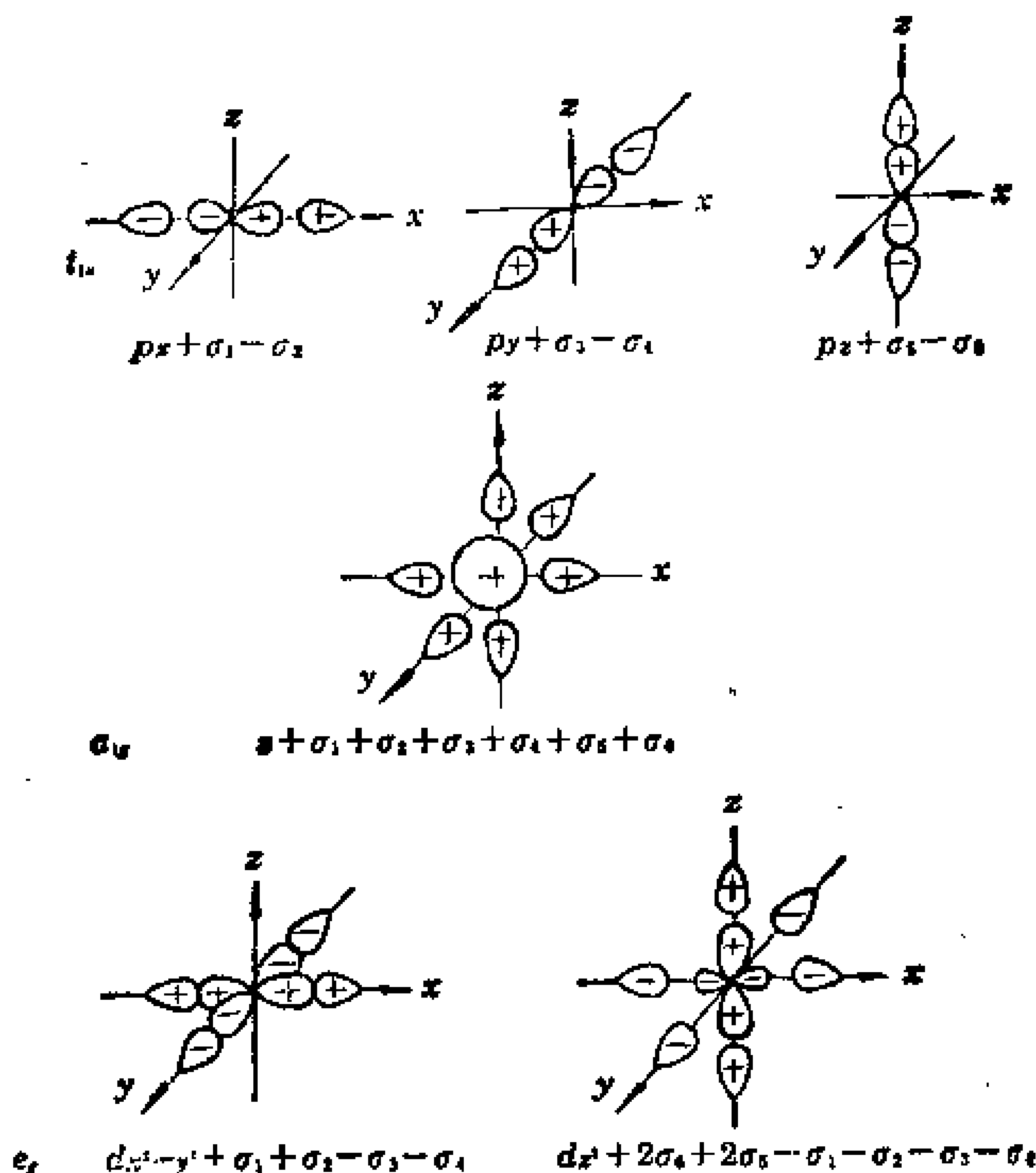


图 4-14 八面体络合物中心离子与配位体 σ 轨道的匹配
（σ_1、σ_2、σ_3、σ_4、σ_5、σ_6分别代表 x、y、z 三个轴上正反两个方向的配位体 σ 轨道）

组合后的分子轨道为

$$ns\pm\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)=\begin{cases}a_{1g}^*\\a_{1g}\end{cases}$$

$$\left.\begin{aligned}np_x\pm\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_4)&=\\np_y\pm\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_5)&=\\np_z\pm\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_6)&=\end{aligned}\right\}\begin{matrix}t_{1u}^*\\t_{1u}\end{matrix}\quad\text{（三重简并）}$$

$$(n-1)d_{z^2} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\left(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4\right)= \Big\} e_g^* \text{（双重}$$

$$(n-1)d_{x^2-y^2} \pm \frac{1}{\sqrt{4}}\left(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4\right) = \Big\} e_g \text{简并）}$$

其中a_{1g}、t_{1u}等符号为群论中使用的，在下一章中详细解释。d_{xy}、d_{yz}、d_{zx}轨道和σ群轨道对称性不匹配，不能有效组成新轨道，称为t_{2g}轨道。这些分子轨道的能量高低次序如图 4-15 所示。

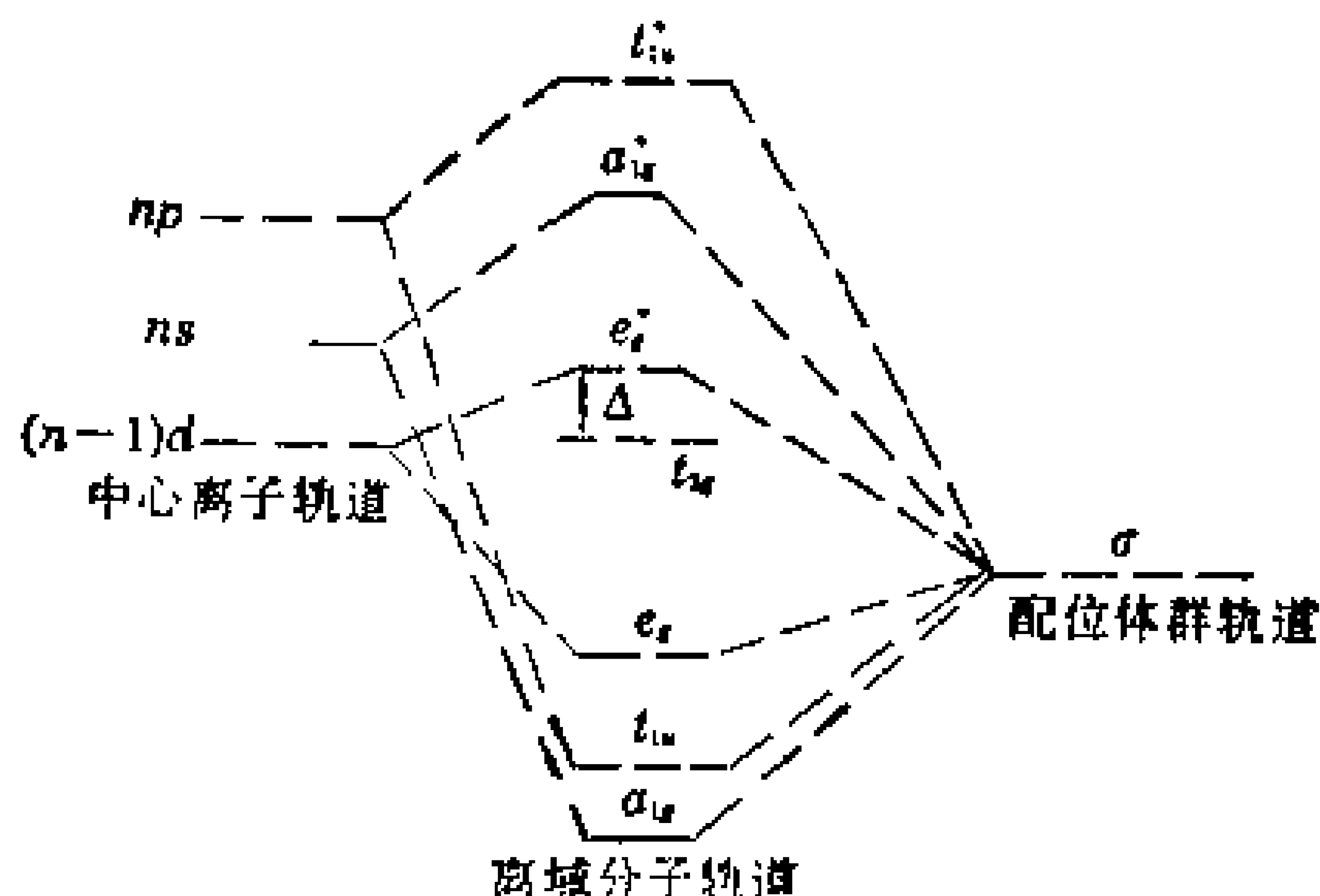


图 4-15 八面体络合物离域σ分子轨道的形成
（分子轨道记号是根据群论中的对称性命名）

配位体的 6 对孤对电子进入a_{1g}、t_{1u}、e_g轨道，而中心离子的d电子将排到t_{2g}和e_g^*轨道上。t_{2g}和e_g^*轨道间的能量间隔称为分裂能Δ，它和晶体场理论得到的分裂能相当，相当于在配位场中d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$轨道和d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}轨道分裂成两组。分裂能Δ的大小由配位场强弱决定。

按照八面体场的处理方法，可得其它配位体场中d轨道能量分裂的情况如图 4-16 所示，图中能级高低是选择分裂后轨道能级的权重平均值作为能量零点，这个零点就是分裂前d轨道的能级。以八面体场为例，存在：

$$E_{e_g}^* - E_{t_{2g}} = \Delta$$

$$2E_{e_g}^* + 3E_{t_{2g}} = 0$$

由此得到e_g^*的能级为0.6Δ，t_{2g}的能级为-0.4Δ，说明 M 的d轨道

分裂后，两个e_g^*轨道能量升高了0.6Δ，三个t_{2g}轨道能量降低了0.4Δ。

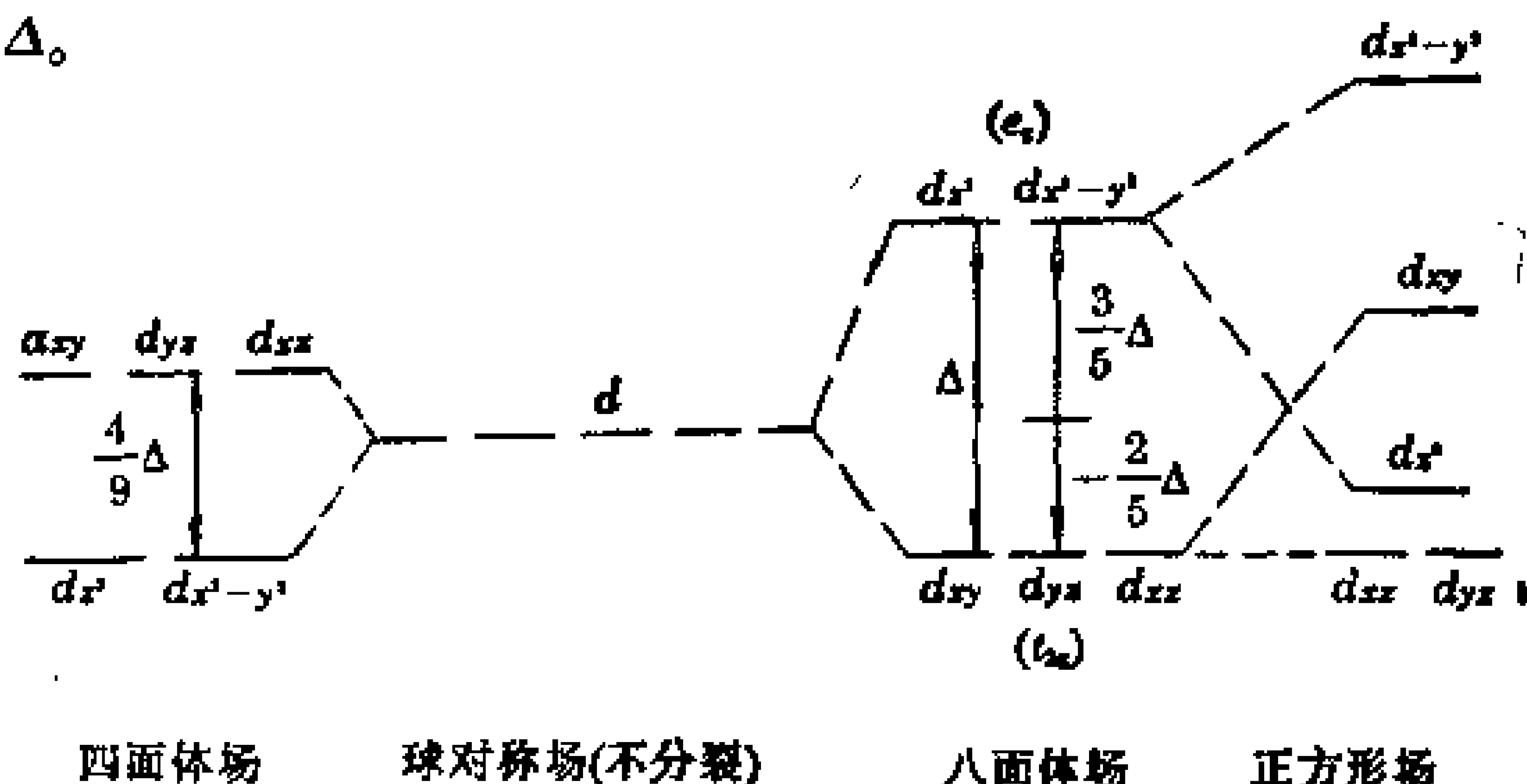
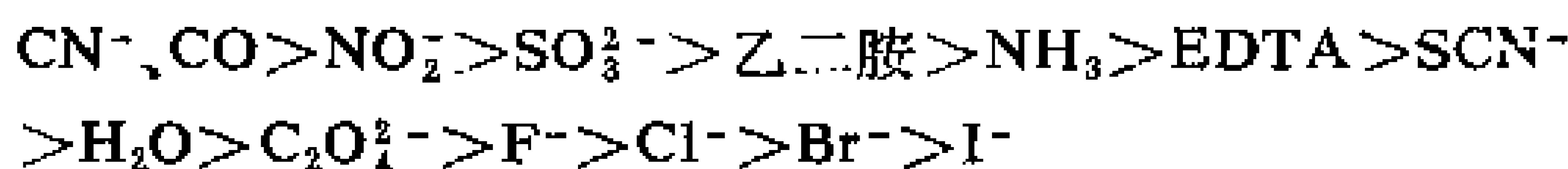


图 4-16 d轨道在配位场中的能级分裂

(2) 配位场分裂能 Δ

配位场作用的大小取决于中心离子 M 和配位体 L 的性质，以八面体场为例讨论。

1) 配位体 L 的影响　在同一种 M 情况下，不同配位体 L 产生的场强变化可由光谱数据得到。各种配位体产生的分裂能大小次序为：



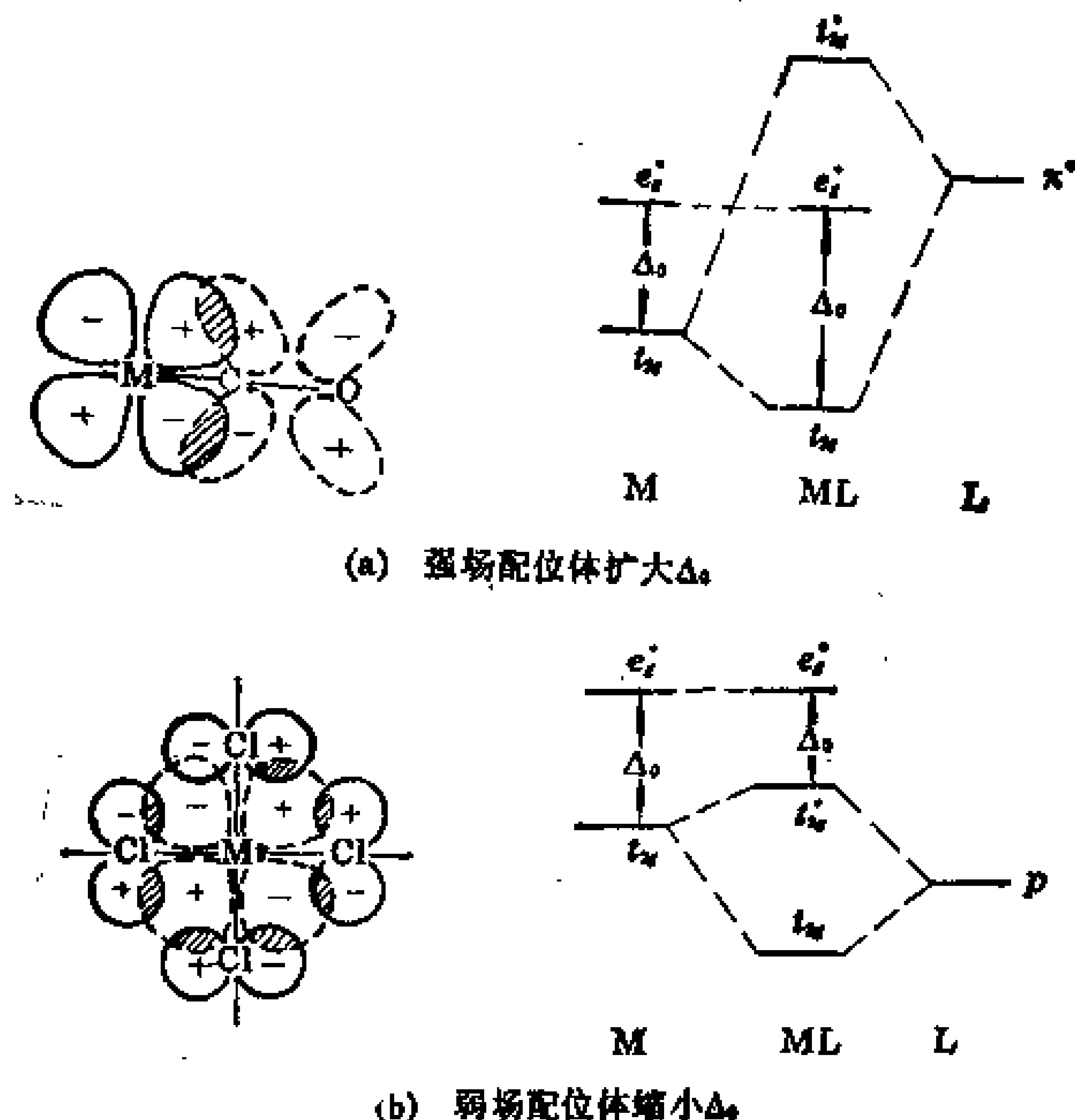
CN^-、$CO > NO_2^- > SO_3^{2-} >$ 乙二胺 $> NH_3 > EDTA > SCN^-$

$> H_2O > C_2O_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

CN^-、CO 等产生Δ大，称强场配位体，卤素离子产生的分裂能Δ小，称弱场配位体。强场配位体 CN^-、CO 等由于它们的 LUMO 轨道为π^*轨道，该轨道能与中心离子 M 的t_{2g}轨道组成一种π型配键轨道，使分裂能Δ增加，所以是强场配位体。如图 4-17(a)所示。弱场配位体卤素离子外层有占据电子的p轨道，且垂直于σ配键，该轨道也能与中心离子 M 的t_{2g}轨道组成π型配键轨道，而使分裂能Δ减小，所以是弱场配位体，如图 4-17(b)所示

若向Cu^{2+}的水溶液中加入氨水，原来浅绿色溶液很快变为紫蓝色溶液。这就是由于NH_3的加入替代了H_2O分子，作为Cu^{2+}的配位体，生成铜氨络离子，NH_3的配位场强度大于H_2O分子，所以分裂能Δ增大，在t_{2g}和e_g^*轨道间跃迁的电子的吸收峰波长λ向短波

方向移动，使溶液颜色发生变化。由于配位化合物中Δ对应的吸收光波长在紫外可见光区，所以大多数配位化合物是有颜色的。



(a) 强场配位体扩大Δ_0

(b) 弱场配位体缩小Δ_0

图 4-17 配位体对分裂能Δ的影响

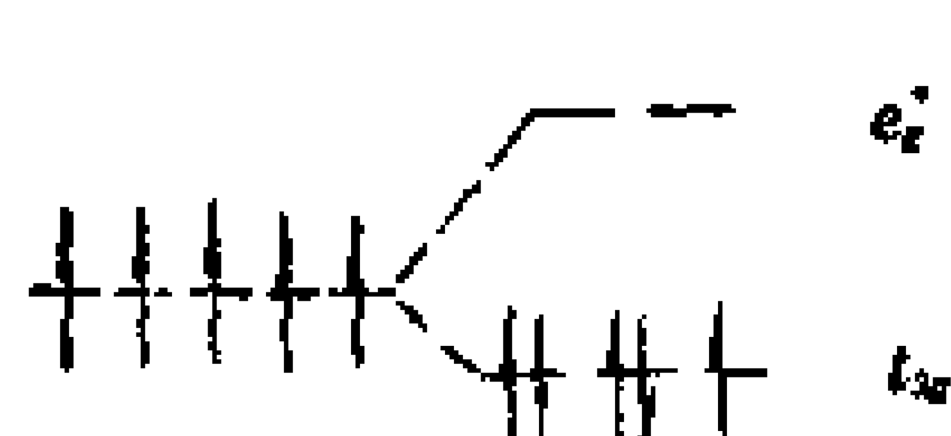
2）中心离子M的影响　在相同配位体 L 的情况下，中心离子的价态高则Δ大，例如以H_2O为配位体，Mn^{2+}产生的Δ为7800cm^{-1}，而Mn^{3+}产生的Δ为 21000cm^{-1}。中心离子的周期数愈大，产生的Δ愈大，一般第二序列比第一序列的金属离子产生的Δ要大40%～50%，第三序列比第二序列的要大20%～25%，例如以 NH_3为配位体，Co^{3+}产生的Δ为 23000cm^{-1}，Rh^{3+}产生的Δ为 34000cm^{-1}，Ir^{3+}产生的Δ为41000cm^{-1}。

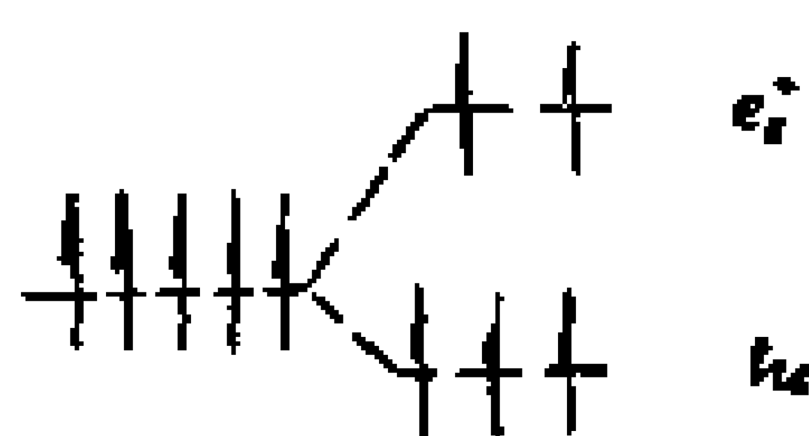
(3) 配位化合物性质

1）配位化合物的磁性　配位化合物的 M 中 d 电子进入分裂

后的t_{2g}和e_g^*轨道后，d 电子总能量降低的数值称为配位场稳定化化能(LFSE)。d 电子进入t_{2g}和e_g^*轨道前分占 5 个 d 轨道，重排后电子可能增加配对数(LS 时 n 值降低)，电子由自旋平行分占不同的轨道进入同一轨道配对时，由于保里斥力带来的能量使配对后能量略有增加，配对引起的能量上升值称为电子配对能(P)。

例如$[Fe(L)_6]^{3-}$有两种情况





LS　　　　　　　　　　HS

$$\text{LFSE}=5\times(-0.4\Delta)=-2.0\Delta$$

P(两对电子成对能)

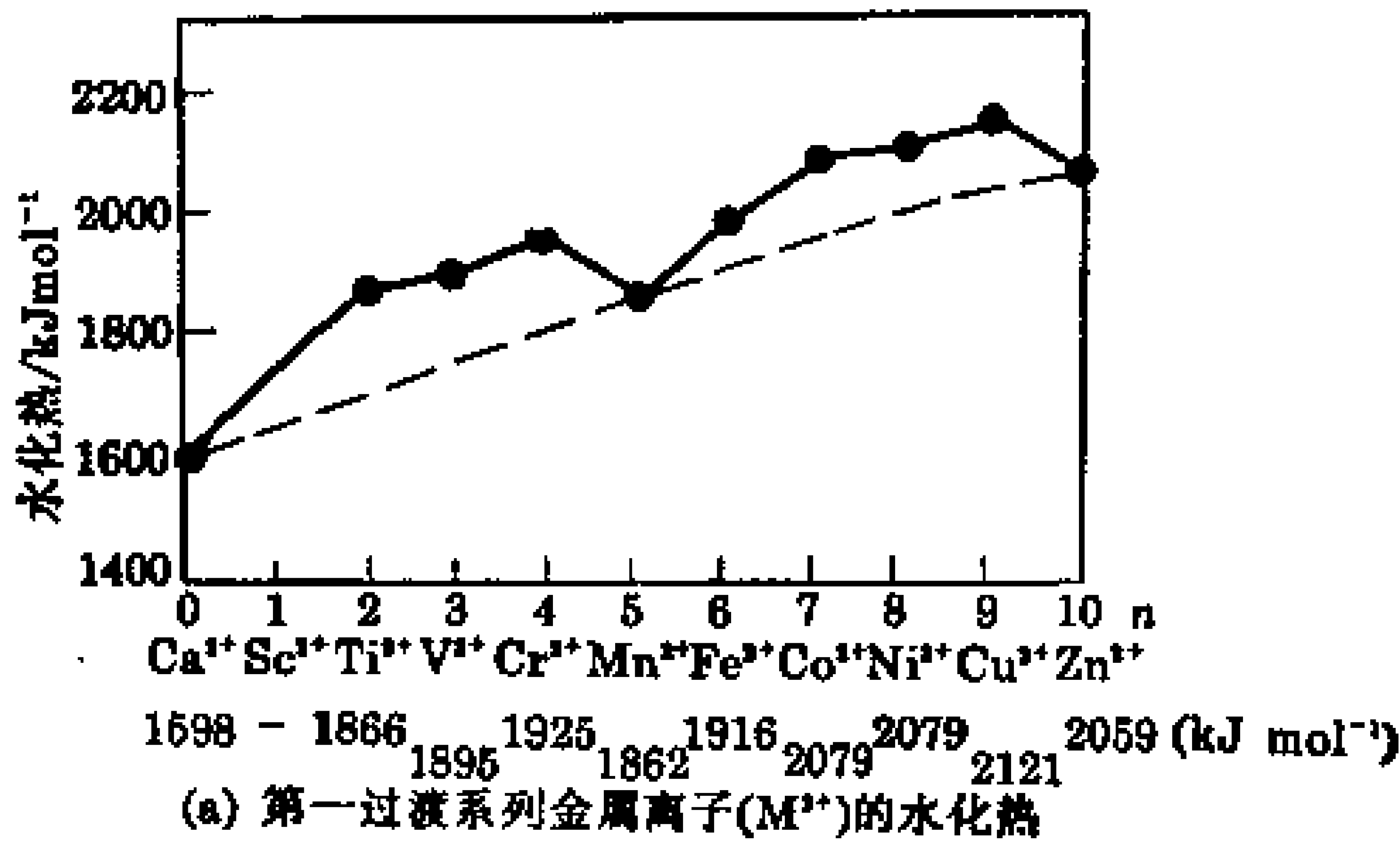
$$\text{LFSE}=3\times(-0.4\Delta)+2\times(0.6\Delta)=0$$

$P=0$

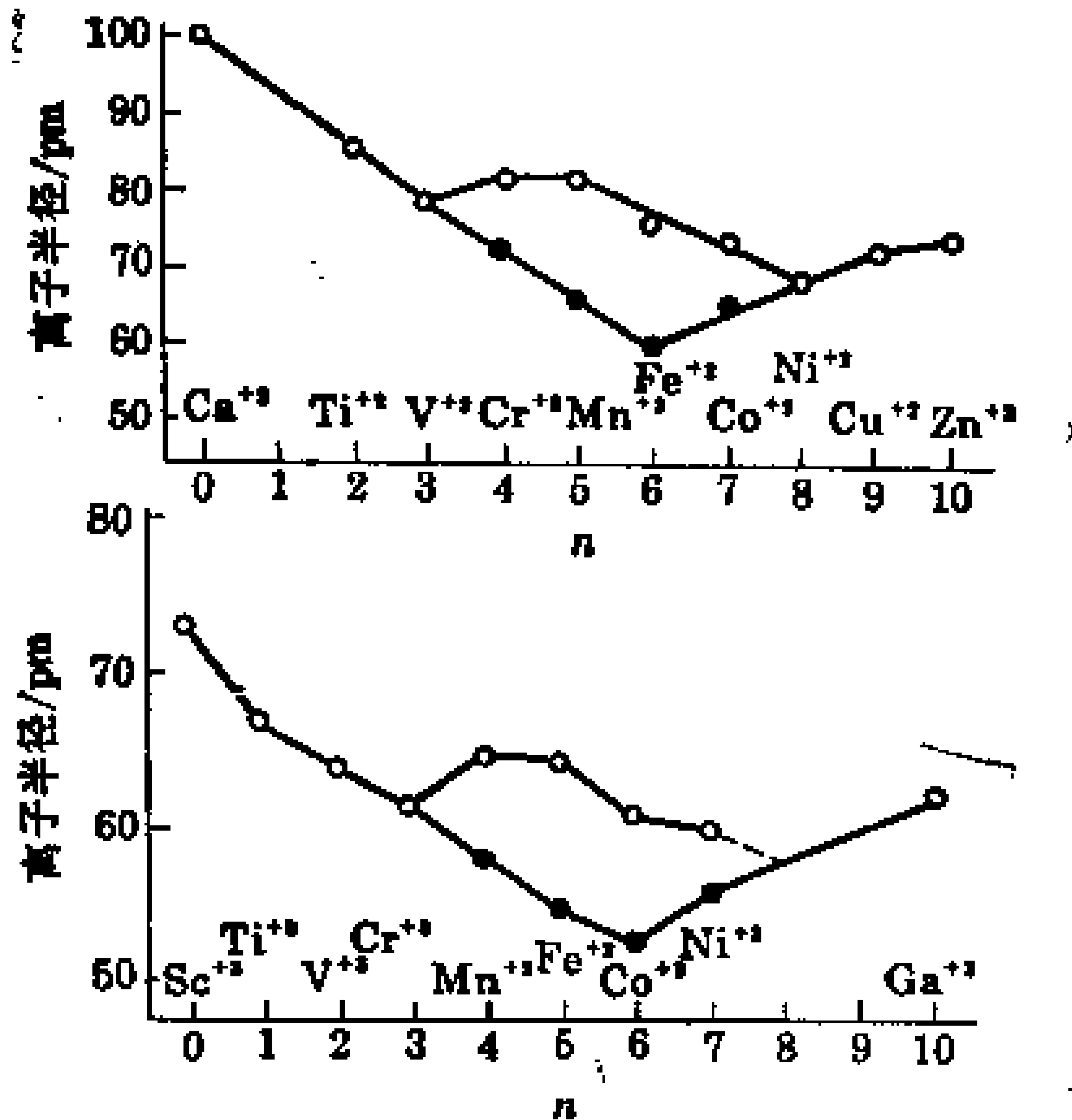
由于 LFSE 的存在，使配位化合物尽可能为 LS；P 的存在则使配位化合物尽可能为 HS。考虑能量最低原则，当配位化合物中 LFSE$>P$ 时为 LS；当 LFSE$<P$ 时，则为 HS。电子成对能 P在不同分子中基本相同，因此配位化合物的磁性主要取决于Δ的大小。当上述离子中 L 为 CN^-等强场配位体时，配位化合物为 LS，$\mu_S=\sqrt{3}\mu_B$；当L为卤素离子等弱场配位体时，配位化合物为HS，$\mu_S=\sqrt{35}\mu_B$，LS的Co^{3+}配位化合物比Co^{2+}的稳定，其原因就是由于Co^{3+}配位化合物的 LFSE 较大。一般情况下，L 为 CN^-、CO 等强场配位体时，配位化合物为 LS，中心离子 M 为第三序列过渡金属元素时，即使L 为卤素离子也能形成 LS，第一序列过渡金属的二价离子与弱场配位体形成的配位化合物大多数是 HS 的。

2) 配位化合物的水合热和离子半径　考察第二序列金属元素的二价正离子，从Ca^{2+}至Zn^{2+}离子由于电子层数($3d$)不变，而核电荷递增，使 $3d$ 电子壳层收缩，二价金属离子半径递减。当形成$[M(H_2O)_6]^{2+}$时(高自旋态)，H_2O 分子离中心离子的距离随之缩

短，水合作用随之加强，水合热应如图 4-18(a)中虚线所示，逐渐增大。但是由于配位场稳定化能的存在，使 M^{2+}水化过程中可以放出更大的水合热，得到图中实线构成的双峰曲线。其中 Ca^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}的 LFSE 为零，所以它们的水合热都和虚线表示一致，其它离子的 LFSE 都不为零，相应水合热都在虚线表示的以上。



(a) 第一过渡系列金属离子(M^{2+})的水化热



(b) 第一系列过渡金属离子M^{2+}(上)和M^{3+}(下)的离子半径

图 4-18　第一系列过渡金属离子M^{2+}的一些性质

同上原因，第一序列两价金属离子的6配位配位化合物离子的半径应随原子序数的增加而递减。对高自旋配位化合物而言，从d^0到d^3离子，d电子逐步进入t_{2g}轨道，因有效核电荷逐步增大故半径逐步减小，但d^4、d^5离子中电子进入e_g^*轨道，使配位体受到的电子云斥力增加，因此半径反而增加；d^6、d^7、d^8离子电子又进入t_{2g}轨道，离子半径又逐渐下降，到d^9、d^{10}离子电子又进入e_g^*轨道，半径又渐增，这样便得到一个向下的双峰曲线，如图4-18(b)所示。低自旋6配位的配位化合物离子半径变化应该是向下的单峰曲线，请读者自行验证。

3）姜-泰勒(*John-Teller*)效应和立体构型　在对称的非线性分子中，系统不可能在轨道简并状态下保持稳定，而必然要发生畸变并使得一个轨道能级降低，以消除这个简并性。这就是J-T效应。例如$(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$和$(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$当它们的简并性消除后，结果使正八面体构型变形。当$d_{z^2}$轨道中电子少时，在$\pm Z$轴方向靠近中心原子的配位体受到电子云斥力小，能更靠近中心原子，结果为两个短键，四个长键的压扁的八面体；当$d_{x^2-y^2}$轨道中电子少时，在$\pm x$、$\pm y$轴方向的四个配位体因受电子云斥力小而更靠近中心原子，形成四个短键、两个长键的拉长八面体。

由此可见，只有当t_{2g}轨道和e_g^*轨道中电子为全充满、半充满、全空时，中心原子的电子云才是球对称的，才能生成正八面体构型的分子，否则由于J-T效应必然发生立体构型的畸变。e_g^*轨道能量高，由此而发生的畸变比较大；t_{2g}轨道能量低，产生的畸变较小。

4.5.3　σ-π型配键化合物和配位催化

正如前面讲过的中心原子和配位体之间不仅能生成σ配键，同时还能生成π型配键。羰基配位化合物就是一个很好的典型，一氧化碳可以和几乎所有的过渡金属元素形成稳定的化合物，称为羰基配位化合物，在羰基配位化合物中金属元素常常是零价的原子，化合物中金属原子周围的价电子数通常为18电子层的惰性气体结构，所以羰基配位化合物都比较稳定，大多数是反磁性分子

(少数如 $V(CO)_6$为顺磁性分子)。

CO 分子的最高占据轨道为 $3\sigma^2$,以此作为配位的 σ 轨道，同时 CO 分子的最低空轨道 2π 能与中心原子的 t_{2g}轨道组成 π 型配键,如图 4-19 所示。其中 π 配键是由中心原子提供 t_{2g}轨道上的电子构成的，可见 π 配键的形成有效地降低了中心原子上的电荷积累,使配位化合物较稳定,这种 π 键亦称反配位键。中心原子与配位体之间这种相当于重键的配位键称为 σ-π 型配键，因此生成这种键的配位化合物比较稳定。CO 中由于成键电子的减少,反键电子的增加使 C—O 键被活化,键长比正常的 C—O 键长长一些，这一结果可由红外光谱中羰基伸缩振动频率的变化得以证实。

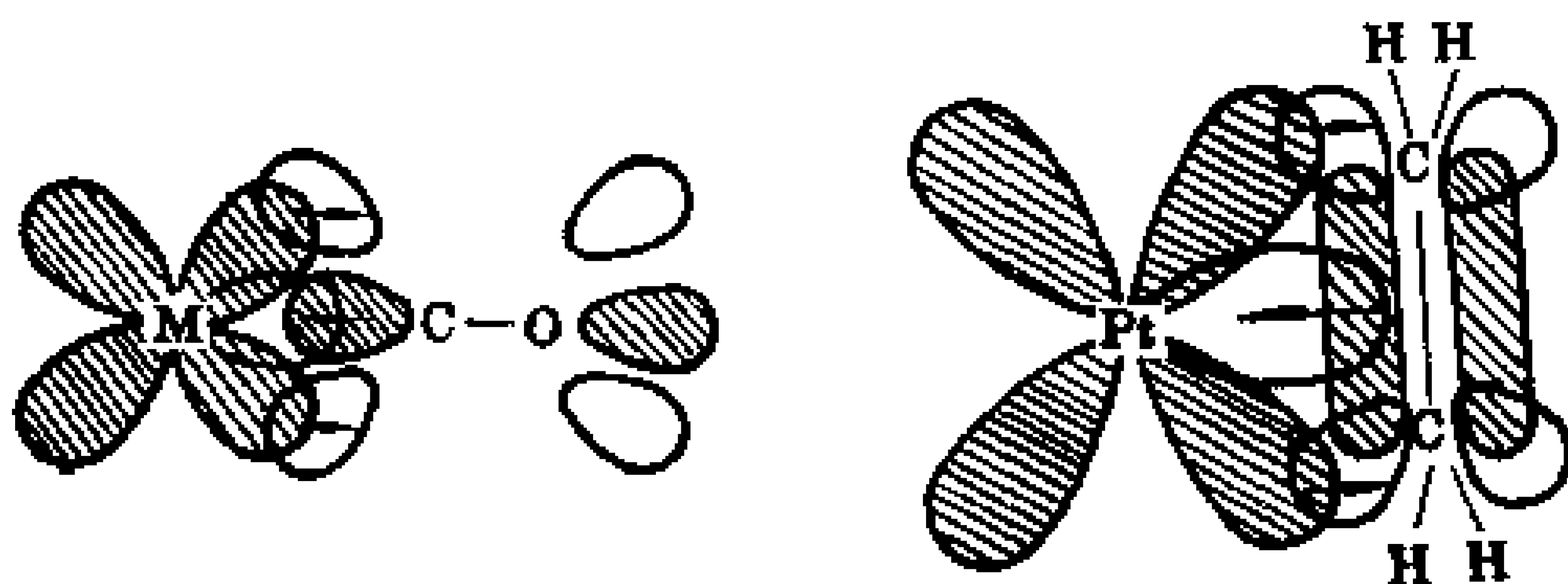


图 4-19 σ—π电子授受配键(划线部份代表有一对电子的轨道)　图 4-20 σ-π电子授受配键举例

羰基配位化合物中由于大多数中心原子周围的价电子数为18电子结构,因此它们的配位数由此可知。例如,$Ni(CO)_4$;$Fe(CO)_5$;$Cr(CO)_6$等,它们的空间构型分别为正四面体、三角双锥、正八面体等。有些过渡金属原子的价电子数为奇数,它们只有形成多核羰基配位化合物时,才能具有 18 电子结构。例如,Mn原子的价电子数为 7 ,为满足 18 电子结构,形成 $Mn_2(CO)_{10}$,两个 Mn 原子之间形成一个共价键,各Mn 原子又有 5 个 CO 分子配位,因此每个Mn原子处在 5 个 CO 分子 和 1 个 Mn 原 子 组 成 的 八 面 体 中 心。$Co_2(CO)_8$分子的情况与$Mn_2(CO)_{10}$相似。

N_2、CN^-、NO^+等和 CO 是等电子分子，由于它们电子结构的相似性，它们也可以像 CO 一样与过渡金属原子形成 σ-π 型配键配位化合物。例如，$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_3$分子早在 60 年代已被发

现。磷、砷、锑、铋的三价化合物，如PF_3、PCl_3、$AsCl_3$、$SbCl_3$、PR_3等也可做为配位体形成 $\sigma-\pi$ 型配键。

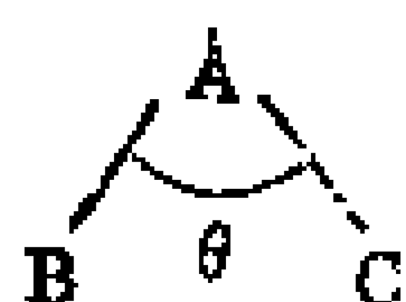
还有一类 $\sigma-\pi$ 型配键的配位化合物，是以不饱和烃为配位体的，不饱和烃的最高占据电子轨道为 π 成键轨道，该轨道上的电子为配位电子；最低空轨道为π^*反键轨道，它可以与中心离子的t_{2g}轨道形成反配位键。如蔡斯盐（*Zeise* 盐）$K[PtCl_3(C_2H_4)]\cdot H_2O$中的$Pt^{2+}$离子与$C_2H_4$分子间的配位键，如图 4-20 所示。

在这类键中，由于 C_2H_4分子的成键电子减少，反键电子增加，以至 C_2H_4分子中的 π 键被活化容易打开双键发生反应。例如加氢反应。这就是配位催化原理。除乙烯之外，其它烯烃、炔烃也能和过渡金属形成这类 $\sigma-\pi$ 型配键。由图 4-19 和图 4-20 相比，羰基配位化合物等称为端基配位，不饱和烃配位化合物的配位型式称为侧基配位。

除乙烯等不饱和烃可形成 $\sigma-\pi$ 型配键外，许多环多烯具有离域 π 键结构，离域 π 键可作为一个整体和中心原子通过多中心 π 键形应配位化合物。例如，$Fe(C_5H_5)_2$分子称为二茂铁，它是由中心的 Fe原子和上、下两个交错的C_p环配位组合而成，而气态的$Fe(C_5H_5)_2$则为两个C_p环重叠型配位。

习 题 四

1. 假设 sp 杂化轨道中有一个轨道在 x 轴方向，试求 sp 等性杂化轨道的波函数形式。
2. 假设sp^2杂化轨道中有一个轨道在 x 轴方向，其它轨道均处在 xy 平面内。试求 sp^2等性杂化轨道的波函数形式。
3. dsp^2等性杂化轨道ψ_1、ψ_2、ψ_3、ψ_4极大值方向为平面正方形四顶点，且与 x、y 轴平行。已知 dsp^2杂化轨道由 $d_{x^2-y^2}$、s、p_x和 p_y轨道组成。试求 dsp^2等性杂化轨道的波函数形式。
4. A 原子的 sp^2不等性杂化轨道中一个轨道与B 原子成键，另两个等性的杂化轨道与 C 原子成键，形成 ABC_2分子。已知 A—B 键在 x 轴方向，



的键角为 124°。试求 A 原子的 sp^2不等性杂化轨道的波函数形式。

5. 利用键能估计气相反应$N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$的反应热。

   已知键能：$E_{H-H}=435kJ \cdot mol^{-1}$　　$E_{N-N}=945kJ \cdot mol^{-1}$

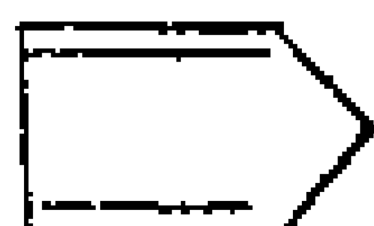
   $E_{N-H}=389kJ \cdot mol^{-1}$

6. 苯(C_6H_6)、环已烯(C_6H_{10})和环已烷的燃烧热分别为 3301.6，3786.6 和 3953.0kJ·mol⁻¹，试求算苯的离域能。

7. H_2O_2(g)的生成热$\Delta H_f=-133kJ \cdot mol^{-1}$，O—H键键能为463kJ·mol⁻¹，而$H_2$和$O_2$的离解能分别为 436 和 495kJ·mol⁻¹，试求 O—O 键的键能。为什么不用O_2的离解能作为 O—O 键的键能？

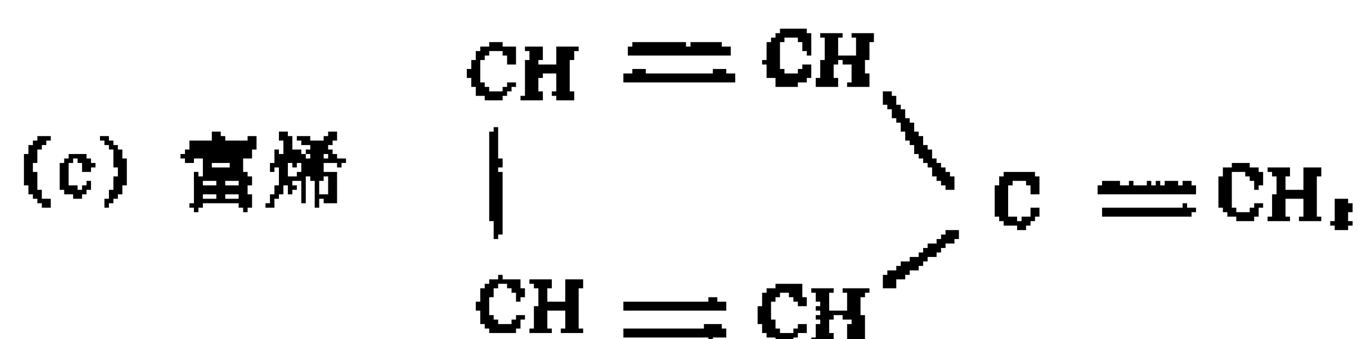
8. 试用 HMO 法求出烯丙基($CH_2=CH-CH_2\cdot$)的离域 π 键分子轨道及其能量。并且说明烯丙基、烯丙基阳离子($CH_2=CH-CH_2^+$)和烯丙基阴离子 ($CH_2=CH-CH_2^-$)π 键中电子排布和成键情况以及离域能。作出上述三者基态分子图。

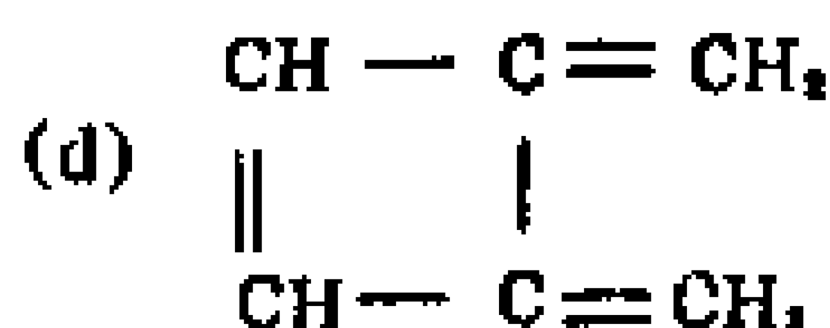
9. 用 HMO 法求环丁二烯分子离域 π 键能量及分子轨道。并且计算基态分子图。

10. 用 HMO 法计算环戊二烯基( ·)离域 π 键的分子轨道及其能量。

11. 写出下列分子的休克尔久期行列式：

    (a) $CH_2=CH_2$　　　　(b) 已三烯

    (c) 富烯 

    (d) 

12. 写出下列分子中 π 键符号Π_n^m：

    (a) $CH_2=C=CH_2$　　　　(b) $CH_2=CHCl$

    (c) $CH_2=C=O$　　　　(d) BF_3

    (e) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$

13. 分析下列分子中的成键情况，比较各分子中 Cl 的活泼性，并说明理由。

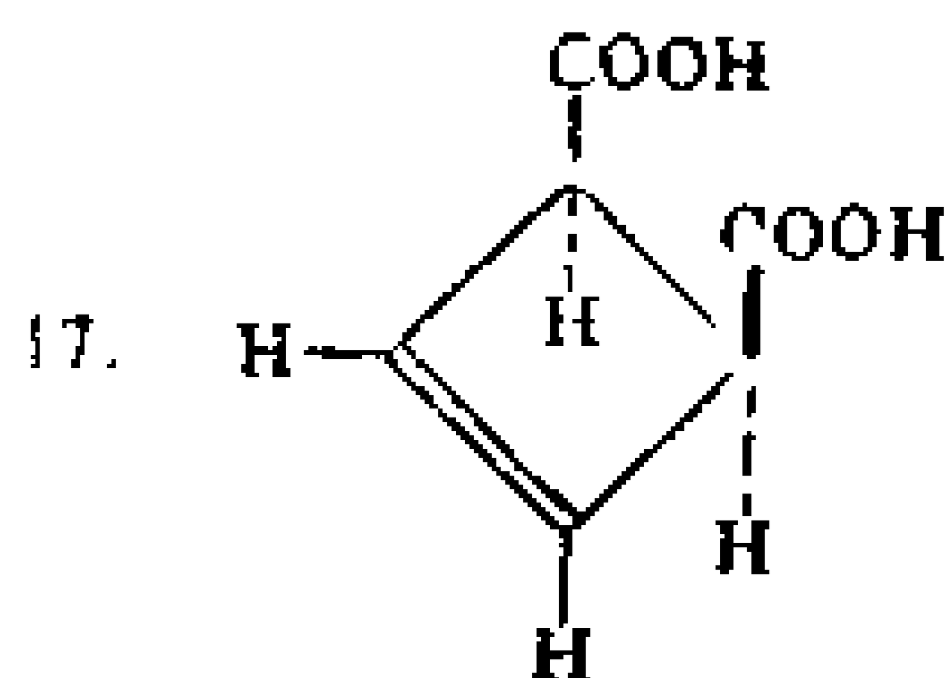
    (a) C_6H_5Cl　　　　(b) $C_6H_5CH_2Cl$

    (c) $(C_6H_5)_2CHCl$　　　　(d) $(C_6H_5)_3CCl$

14. 已知$C(CH_2)_3$为平面型分子，形成Π_4^4键，试用 HMO 法处理，求出各轨道波函数及其能量。并作出基态的分子图。

15. 用前沿轨道理论分析乙烯环加成变为环丁烷的反应条件及轨道叠加情况。

16. 用前沿轨道理论分析加热和光照条件下，环已烯和丁二烯一起进行加成反应的规律。

17. 

分子加热开环时应该得到什么产物？

18. 已知八面体场中Co^{3+}的成对能$P=21000cm^{-1}$，而$[CoF_6]^{3-}$的$\Delta=13000cm^{-1}$，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$的$\Delta=23000cm^{-1}$。试用晶体场理论解释此两配位化合物的d电子排布方式和分子磁性。

19. 试用配位场理论指出哪些因素引起下列配位化合物磁性的差异？

    $[CoF_6]^{3-}$高自旋，而$[Co(NH_3)_6]^{3+}$则为低自旋

    $[Co(NH_3)_6]^{2+}$高自旋，而$[Co(NO_2)_6]^{4-}$则为低自旋

    $[PdCl_6]^{2-}$高自旋，而$[PtCl_6]^{4-}$则为低自旋

20. 解释为什么水溶液中八面体配位的Mn^{3+}不稳定，而八面体配位的Cr^{3+}却稳定。

21. Cu^{2+}和Ni^{2+}常形成正方形配位化合物，试写出它们基态的电子组态。

22. 用姜-泰勒效应说明下列配位化合物离子哪些会发生畸变。

    (a) $Ni(H_2O)_6^{2+}$　(b) $CuCl_4^{2-}$　(c) $CuCl_6^{4-}$

    (d) $Ti(H_2O)_6^{3+}$　(e) $Cr(H_2O)_6^{2+}$　(f) $MnCl_6^{4-}$

23. 试写出下列分子的结构式，使其符合 18 电子规则

    (a) $V_2(CO)_2$　(b) $Ni_2(CO)_2(C_5H_5)_2$(羰基形成两金属之间的桥基)　(c) $Cr_2(CO)_4(C_5H_5)_2$　(d) $Co_2(CO_8)$。

5 分子的对称性和群论知识

自然界中普遍存在着多种多样的对称性。宏观物体有各种对称性，如植物的花瓣和叶子，是绕轴对称的；晶体外形上也存在很多种对称性。微观的分子同样有多种对称性。利用对称性概念及有关原理和方法解决遇到的实际问题，能使我们对自然界的现象及其运动规律产生更为深刻的认识。

所谓分子的结构，除了分子中电子的运动情况外，分子中各原子在空间的排列也是一个重要的方面。分子中各原子在空间的相对位置构成的对称图形，即为分子的构型，分子的构型也是决定分子性质的重要原因之一。

分子构型的对称性概念和有关理论对化学十分重要。经过一种以上(包括不动动作)不改变图形中任意两点间距的动作后，能使之复原的图形，称之谓对称图形。这种使对称图形复原的动作，称为对称操作。对称操作具以进行的几何元素(点、线、面)称为对称元素。例如水分子中，通过氧原子且平分∠HOH 键角的直线，即为对称元素。通过该线，水分子每转过 180°，分子便复原一次，这种转动动作即为对称操作，该图形就是对称图形。

5.1 对称操作和对称元素

分子等有限物体，在进行操作时，分子中至少有一点是不动的，分子中所有对称元素也必然交于此点。这种有限图形的对称操作，又称点操作。

5.1.1 旋转操作和旋转轴

分子绕通过其中心的轴至少旋转 α 度，能使分子复元的操作，

称为旋转操作，此轴即为旋转轴。由于一个对称图形旋转360°总是能复原的，所以 $\alpha=360°/n$，n 为旋转360°过程中，分子复原的次数。用 C_n 表示旋转轴，称为 n 次旋转轴。旋转规定按逆时针方向进行。当通过 C_n 轴旋转 α 度时，用 C_n^1 表示旋转操作，旋转 2α 度时用 C_n^2 表示，可见旋转 2α 度等于两次旋转 α 度，因此可表示为

$$C_n^2=C_n^1\cdot C_n^1,\quad C_n^3=C_n^1\cdot C_n^1\cdot C_n^1=C_n^2\cdot C_n^1,\cdots$$

而 C_n^n 就等于旋转360°，亦为不动操作，又称恒等操作，用 E 表示，$C_n^n=E$。E 又称主操作，和乘法中1相似。

在分子等有限图形中 n 值不受限制，可以是任意整数。分子中常见的旋转轴有 $C_1=E, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, \cdots, C_\infty$ 等。例如 H_2O，H_2O_2 等分子中有 C_2 轴；NH_3，$HCCl_3$，PCl_5，$Fe(CO)_5$ 等分子中有 C_3 轴；$Ni(CN)_4^{2-}$，SF_6 等分子中有 C_4 轴；IF_7 等分子中有 C_5 轴；苯分子等有 C_6 轴；直线型分子有 C_∞ 轴。

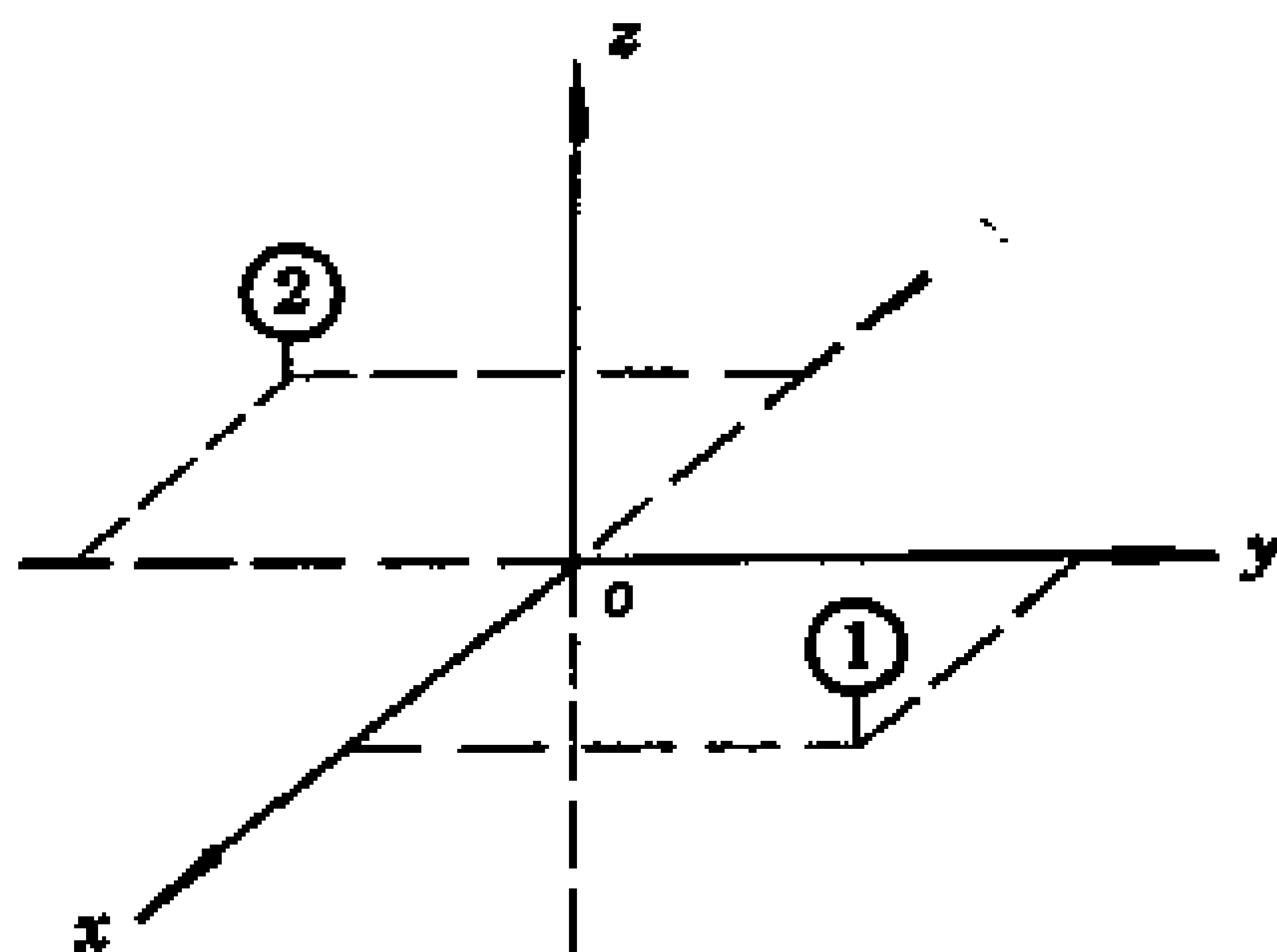


图 5-1 C_1^2 的对称操作

由图5-1可见，当 C_2 轴和坐标轴 z 轴重合时，对称操作 C_2^1 可将原子1 (x,y,z) 移至 $(\bar{x},\bar{y},z)$ 处，同时将原子2 $(\bar{x},\bar{y},z)$ 移至 (x,y,z) 处。若原子1和原子2是相同的，图形即被 C_2^1 所复原。这种旋转操作与顺时针旋转坐标系180°的结果是等价的，因此可用一个等价的坐标变换来表示一个对称操作，用坐标变换矩阵来表示一个对称操作。一个坐标为 (x, y, z) 的点经 C_2^1 操作后变为坐标为 $(\bar{x},\bar{y},z)$ 的点的过程可表示为

$$C_2^1\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\z\end{pmatrix}$$

因此 C_2^1 对应的变换矩阵为

$$C_2^1(z)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

C_2轴有两种对称操作$C_2^1,C_2^2=E$。

讨论对称操作时，常将分子定位在右手坐标轴系上，分子重心处在原点上，主轴和 z 轴重合(主轴指分子中存在的最高次旋转轴)。这样可以得到C_n轴的 k 次对称操作C_n^k的表示矩阵为

$$C_n^k(z)=\begin{pmatrix}\cos(2k\pi/n) & -\sin(2k\pi/n) & 0\\ \sin(2k\pi/n) & \cos(2k\pi/n) & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{5-1}$$

C_3轴的对称操作有 3 个

$$C_3^1(z)=\begin{pmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};\ C_3^2(z)=\begin{pmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};$$

$$C_3^3(z)=E=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

C_4轴有 4 个对称操作

$$C_4^1=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};C_4^2=C_2^1;C_4^3=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=C_4^{-1};C_4^4=E$$

C_6轴有 6 个对称操作

$$C_6^1=\begin{pmatrix}1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix};C_6^2=C_3^1;C_6^3=C_2^1;C_6^4=C_3^2;$$

$$C_6^5=\begin{pmatrix}1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=C_6^{-1};C_6^6=E$$

可见C_4轴包括了C_2轴的全部对称操作，即存在C_4轴处必定有C_2轴；同样存在C_6轴处必有C_2轴和C_3轴存在。在同一方向上只需表示出一个最高次旋转轴。如苯分子中垂直于苯环方向上，只需表示出一个C_6轴即可。

5.1.2 反演操作和对称中心

若分子中任意一点至中心的连线延长线，在离中心另一侧相同距离的位置上，存在一个相同点，则称该中心为对称中心，用i表示。通过对称中心，将一点变至另一等同点的操作，称为反演操作或称倒反操作。

若将对称中心放在坐标系原点(0,0,0)，反演操作$\boldsymbol{i}$的表示矩阵为

$$\boldsymbol{i}=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{5-2}$$

连续两次反演等于主操作，而且反演操作与其逆操作$\boldsymbol{i}^{-1}$是相等的。所以

$$\boldsymbol{i}^n=\begin{cases} \boldsymbol{E}, & n\text{为偶数} \\ \boldsymbol{i}, & n\text{为奇数} \end{cases} \tag{5-3}$$

CO_2,C_6H_6,C_2H_4等分子均具有对称中心，为中心对称分子。CH_4,H_2O,CO等分子没有对称中心，为非中心对称分子。有一类分子，本身没有对称中心，但两个分子可以通过一个对称中心联系起来，如左右手关系。伸出右手，手心向上，指尖向左；伸出左手，手心向下，指尖向右，两手平行，则两手之间存在一个对称中心，联系着两只手。这两个类似的分子是一对对演体。

5.1.3 反映操作和镜面

若分子中存在一个平面，平面一侧的各原子，通过该面，都能在另一侧找到其镜像等同原子，则称该面为镜面，或称对称面，用

σ 表示。平面一侧的任意原子通过镜面的反映后能够复原，该操作称为反映操作。

一个与 xy 平面重合的镜面 σ_{xy}，在反映过程中原子的坐标中 x 和 y 值不变，z 值变号，所以其表示矩阵为

$$\sigma_{xy}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \tag{5-4}$$

反映操作与其逆操作σ^{-1}是等同的。所以

$$\sigma^{n}=\begin{cases} E, n\text{为偶数} \\ {}_{v}, n\text{为奇数}\end{cases} \tag{5-5}$$

镜面在空间的位置，常用它与分子主轴之间的关系表示。通过主轴 C_n的镜面用 σ_v表示；垂直于主轴的镜面用 σ_h表示；通过主轴，同时平分副轴（主轴以外次数较低的旋转轴）夹角的 镜 面 用 σ_d表示。

H_2O 分子中有 2 个σ_v，相互垂直，其交线为 C_2轴。NH_3分子中有 3 个互为 120°的 σ_v，它们的交线就是 C_3轴。苯分子中 有 6 个 σ_v，互为 60°，它们的交线是 C_6轴，苯分子中还存在一个通过分子平面的 σ_h。HCl 等直线性分子都有∞个σ_v，它们的交线就是C_∞轴。同核双原子分子除 C_∞和∞个σ_v外，还有 σ_h和 i。还有些分 子，本身没有镜面，像左右手一样，两手掌心向内平行，这样一对分子通过两分子间的一个镜面，可以复原，这类分子称为手型分子。

5.1.4 旋转反演操作和反轴

反轴 I_n的基本操作为绕轴转 360°/n，接着按轴上中心点进行反演，这个联合操作就是旋转反演或称旋转倒反操作，表示为$I_n^1=iC_n^1$。I_1轴等于 i；I_2轴等于 σ_h；I_3轴有 6 个对称操作

$$I_3^1=iC_3^1, I_3^2=C_3^2, I_3^3=i, I_3^4=C_3^1, I_3^5=iC_3^2, I_3^6=E$$

可见I_3轴包括了 C_3和 i 对称元素对应的所有对称操作，所以分子中只要存在 C_3和 i，一定存在 I_3轴，$I_3=C_3+i$。如交叉式乙烷分子。

存在I_4轴的分子的I_4^1操作过程，可分解为图 5-2 所示的两步。I_4轴对应的对称操作有

$$I_4^1=iC_4^1, I_4^2=C_2^1, I_4^3=iC_4^3, I_4^4=E$$

它包括了C_2轴的对称操作，所以存在I_4轴处必有C_2轴。但是它既没有C_4轴，也没有 i(I_4^1是C_4^1和 i 的联合操作)，因此 I_4是一个独立的对称元素。

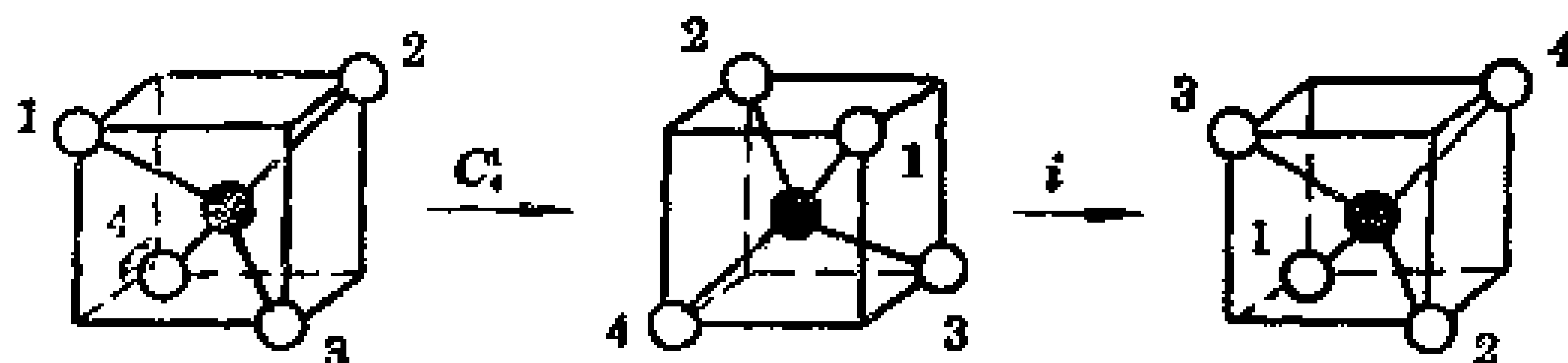


图 5-2 具有I_4轴的分子经过I_4^1操作的情况

I_6轴有 6 个对称操作

$$I_6^1=iC_6^1=\sigma C_3^2,\ I_6^2=C_3^1,\ I_6^3=\sigma,\ I_6^4=C_3^2,\ I_6^5=iC_6^5=\sigma C_3^1,$$
$$I_6^6=E$$

所以I_6轴是C_3轴和 σ_h组合的必然结果 $I_6=C_3+\sigma_h$。I_6和 I_1、I_2、I_3一样不是一个独立的对称元素。

经讨论发现，对于反轴 I_n，当 n 为奇数时，是 C_n和 i 组合的结果，有 $2n$ 个对称操作；当 n 为偶数时，且不为 4 的整数倍，它是由$C_{n/2}$和σ_h组合的必然结果；当 n 为 4 的整数倍时，是一种独立的对称元素，它包括了 $C_{n/2}$轴。

5.1.5 旋转反映操作和映轴

映轴 S_n的基本操作是绕轴转 360°/n 后，接着按垂直于轴的平面进行反映的联合操作，$S_n^1=\sigma_h C_n^1$，称为旋转反映操作。按照上述反轴那样的分析，可得

$$S_1=\sigma_h=I_2^- \qquad I_1=S_2^-$$
$$S_2=i=I_1^- \qquad I_2=S_1^-$$
$$S_3=C_3+\sigma_h=I_6^- \qquad I_3=S_6^-$$
$$S_4(\text{是独立的对称元素})=I_4^- \qquad I_4=S_4^-$$

$$S_5 = C_5 + \sigma_h = I_{10}^{-} \qquad I_5 = S_{10}^{-}$$

$$S_6 = C_3 + i = I_3^{-} \qquad I_6 = S_3^{-}$$

其中右上角负号表示逆操作，如I_3^{-}就是先进行反演后，再进行旋转120°。由此可见，I_n和S_n两者相通，通常只需选择其中一种即可。一般讨论分子对称性时用S_n较多，讨论晶体对称性时，用I_n较多。为统一起见，本书中主要用反轴 I_n。

对于S_n轴，当 n 为奇数时，是 C_n和σ_h组合的结果，可有 $2n$个对称操作；当 n 为偶数，且不等于 4 的整数倍时，是$C_{n/2}$和 i 的组合结果，而 n 为 4 的整数倍时是独立的对称元素，它包括了 $C_{n/2}$轴。

对称操作又可分为两大类：能具体操作，直接实现的对称操作为第一类对称操作，又称实操作，旋转操作就是实操作；其它的对称操作为第二类，是虚操作，它们要凭借想象来实现。

5.2 群和对称元素的组合

群论是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学，把它的基本理论与物质结构的具体对称性相结合，就成为一种研究微粒运动规律的有力工具。在研究化学键理论、分子动力学和应用各种波谱技术等方面，群论已成为重要的工具。本章中只介绍一些群论在化学中的简单运用。

5.2.1 群的定义

在定义了运算法则(乘法或加法)后，一组研究对象 A、B、C、…的集合 $G\{A、B、C\cdots\}$，当满足下列四个条件时，G 就构成一个群。其中 A、B、C…称为群元素。

1) 封闭性　G 中任意两个元素 A 和 B，当 $A\cdot B=C$ 时，C也是 G 中一个元素，则称 G 有封闭性。(若定义加法运算时，则有 $A+B=C$，C 也属于 G)

2) 恒等元素 E　对于 G 中任意元素 A，存在 $AE=EA=A$，则 E 为恒等元，也是 G 中一个元素。(若定义加法运算时，则$A+$

$E=E+A=A$,E 也属于 G)

3) 逆元素　对于G中任意元素 A,若存在$AA^{-1}=A^{-1}A=E$,且A^{-1}也是 G 的一个元素,则称 G 中存在逆元素。(若定义加法运算时,有 $A+A^{-1}=A^{-1}+A=E$,A^{-1}也属于 G)

4) 结合律　对于 G 中任意 A、B、C,若存在 $(AB)C=A(BC)$,则称 G 满足结合律。(若定义加法运算,则$(A+B)+C=A+(B+C)$)

一般不存在交换律 $AB\neq BA$。群元素的个数称为群的阶,群元素有无限多个,则为无限群。若群中一部分元素也满足上述四个条件,这部分元素称为该群的一个子群,子群的阶数是群的阶数的一个因子。

例如全体非零实数,定义乘法运算后,可构成一个实数群。它的恒等元为 1;逆元素为该实数的倒数;两实数的乘积必为实数,满足封闭性;实数乘法满足结合律。

又如全体整数,定义加法运算后,可构成一个整数群。整数之和为整数,满足封闭性;0 为恒等元;一个整数的负值为该整数的逆元;整数加法满足结合律。

对于$G\{1,-1,i,-i\}$在定义乘法运算后,构成一个四阶群。

若将分子所有独立对称操作的集合,定义乘法运算后,就是分子的对称操作群,它一定满足上述四个条件。由于分子为有限图形,对称操作是点操作,对应的群又称分子的点群。

5.2.2　群的乘法表

若已知一个 h 阶有限群的各元素,以及这些元素的所有可能的乘积(h^2个),那么这个群就完全确定了,可以用群的乘法表把它们简明地表达出来。乘法表由 h 行和 h 列组成。在第 x 行第 y 列的交点上,就是先操作 x 再操作 y 形成的群元素 yx(注意 x 和y的次序)。图 5-3 是 H_2O 分子的对称元素的示意,有 4 个对称操作:E,C_2^1,σ_{xz},σ_{yz}。这些对称操作的集合构成一个群,用 C_{2v} 记号。该群的乘法表为表5-1 所示。乘法表中行和列交叉点的对称

操作是由行上的元素和列上的元素组合而得的。例如表中行的第二个元素 C_2^1 和列的第四个元素 σ_{xz} 相乘得 $\sigma_{yz}=\sigma_{xz}C_2^1$。通过乘法表可见 H_2O 分子的四个对称操作的集合符合群的定义。

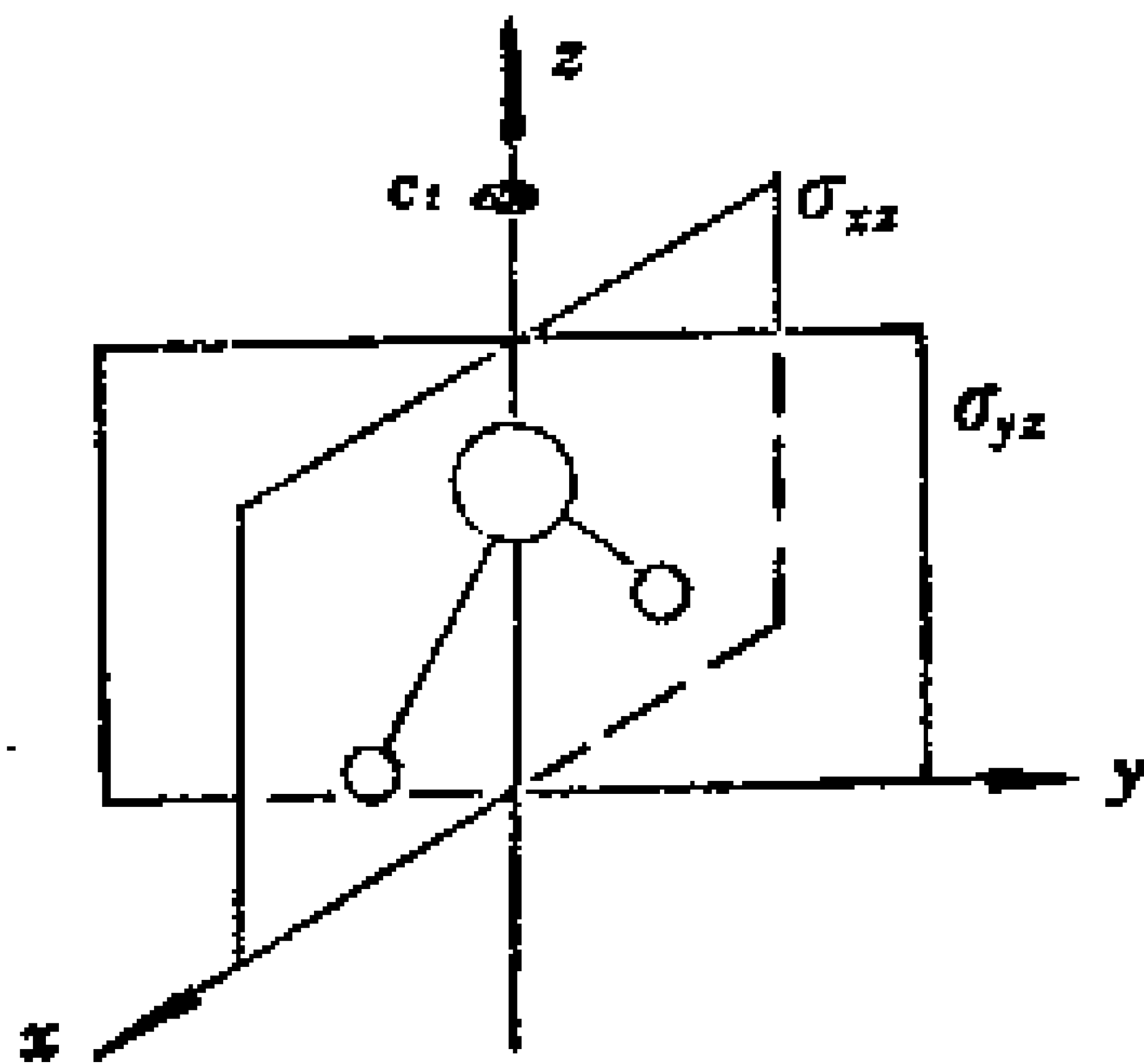


图 5-3 H_2O 分子的对称性

表 5-1 C_{2v}群的乘法表

C_{2v}	E	C_2^1	σ_{yz}	σ_{xz}
E	E	C_2^1	σ_{xz}	σ_{xz}
$C_1{}^2$	C_2^1	E	σ_{xz}	σ_{yz}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	E	C_2^1
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	C_2^1	E

NH_3分子的对称性示于图 5-4 中，对称操作有 $E, C_3^1, C_3^2, \sigma_a$, σ_b, σ_c，这些对称操作组成C_{3v}群，其乘法表为表 5-2 所示。乘法表中两个第一类操作或两个第二类操作的乘积为第一类操作，一个第一类和一个第二类操作的乘积为第二类操作。

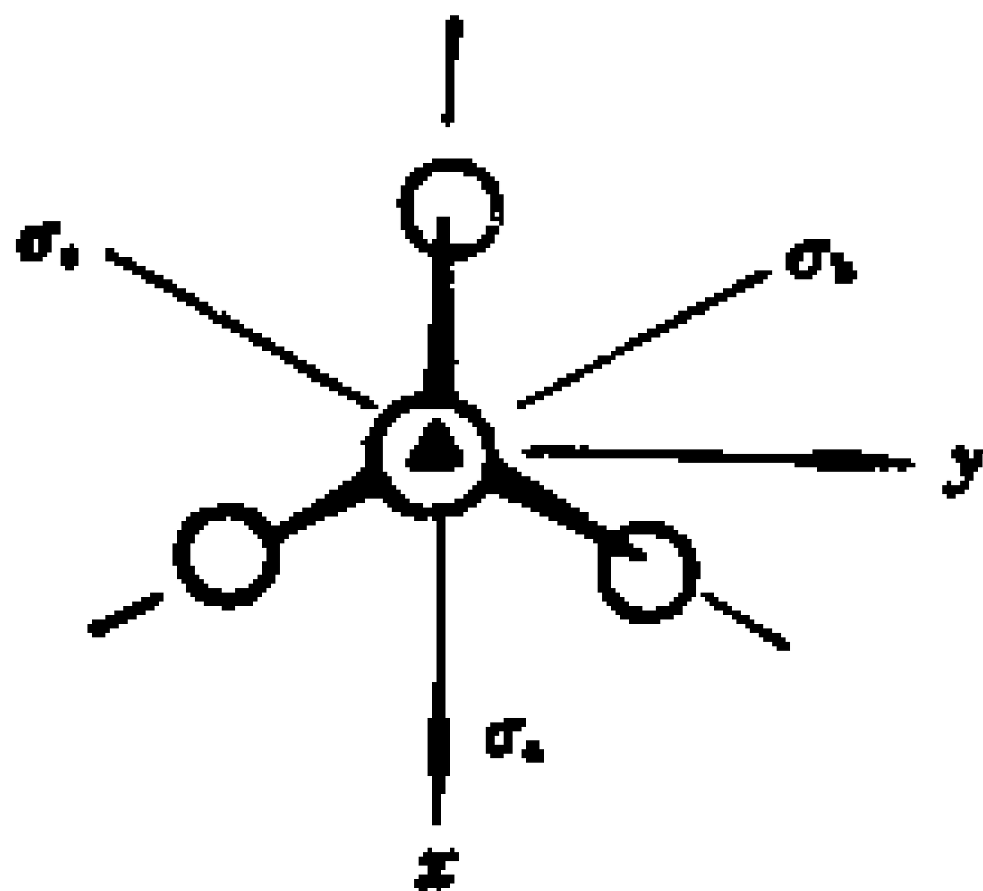


图 5-4 NH_3分子的对称性

表 5-2 C_{3v}群的乘法表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_c	σ_a	σ_b
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_b	σ_c	σ_a
σ_a	σ_a	σ_b	σ_c	E	C_3^1	C_3^2
σ_b	σ_b	σ_c	σ_a	C_3^2	E	C_3^1
σ_c	σ_c	σ_a	σ_b	C_3^1	C_3^2	E

5.2.3 对称元素的组合

两个对称元素按一定相对位置同时存在，必然导出第三个对称元素的存在，这就称为对称元素的组合。经总结可得以下三个组合原则。

1）两个旋转轴的组合　只要有一个垂直于C_n轴的C_2轴存在，必然同时存在n个垂直于C_n的C_2轴，相邻C_2轴的夹角为$2\pi/2n$。

2）两个镜面的组合　两个镜面相交，若交角为$2\pi/2n$，则其交线必为一个n次轴C_n。如图5-3中，H_2O分子中两镜面交角为$90°$，所以它们的交线就是一个C_2轴。同理，由C_n轴和一个通过该轴的镜面组合，则一定存在n个通过该轴的镜面，它们的夹角为$2\pi/2n$。

3）偶次旋转轴和与它垂直的镜面组合　偶次轴与垂直于它的镜面组合，必定在交点上出现对称中心i。

设C_{2n}轴与z轴重合，镜面为xy平面，交点在原点，分子中一个原子的坐标为(x,y,z)，该原子坐标经$C_2^1(z)$和σ_{xy}操作后为$(-x,-y,-z)$

$$\sigma_{xy}C_2^1(z)\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\sigma_{xy}\begin{pmatrix}-x\\-y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\-z\end{pmatrix}$$

这一结果与对称中心作用于该原子结果相同

$$i\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\-z\end{pmatrix}$$

所以

$$\sigma_{xy}C_{2n}^n(z)=\sigma_{xy}C_2^1(z)=i$$

同样存在

$$C_{2n}^n(z)i=C_2^1(z)i=\sigma_{xy}$$
$$i\sigma_{xy}=C_{2n}^n(z)$$

这结论说明，σ_{xy},$C_{2n}^{n}(z)$和 i 三个操作中任何一个都是其余两个操作的结果，也就是说 σ_{xy},$C_{2n}(z)$和 i 三个对称元素中任何一个都是其余两个的组合。

5.3 分子的点群

分子中的对称元素服从对称元素的组合原则，一个分子的全部对称元素所产生的独立的对称操作的集合就构成一个对称操作群，称为分子的点群。分子的对称性可由分子点群充分体现出来。点群记号有熊夫利(*Schonflies*)记号和国际记号(又称 *Hermann-Mauguin* 记号)两种，下面分别讨论各类点群的熊夫利记号。

(1) C_n点群

只有一个 n 次旋转轴的分子，独立的对称操作有 n 个，所以是一个 n 阶群。

(2) C_{nh}点群

除了一个 n 次旋转轴外，还有一个垂直于该轴的镜面σ_h。由对称元素的组合关系可知：n 为偶数时，必存在对称中心 i；n 为奇数时，必存在 I_{2n}。C_{nh}群的阶数为 $2n$。C_{1h}只有一个 σ 对称元素，通常记为C_s群。

(3) C_{nv}点群

分子中除了一个 n 次旋转轴外，还存在 σ_v。由对称元素组合结果得知，分子中应存在 n 个 σ_v。C_{nv}群为 $2n$ 阶群。没有 i 的直线形分子为 $C_{\infty v}$群。

(4) S_n和C_{ni}点群

分子中只存在一个反轴的点群。当 n 为奇数时，即存在C_n和 i，所以分子中有 C_n、i 和 I_n，记为 C_{ni}群，阶数为 $2n$。当 n 为偶数时，有两种情况：n 为 4 的整数倍时，只有 I_n，记为S_n群，为n阶群；n 不为 4 的整数倍时，是属于 C_{nh}点群的。

(5) D_n点群

在 C_n点群中加一个垂直于 C_n轴的 C_2轴，必导致产生 n 个垂

直于 C_n轴的 C_2轴，这就是 D_n群，阶数为 $2n$。

(6) D_{nh}点群

在 D_n群中加入一个 σ_h，由于 n 个 C_2和通过它们的 σ_h组合，产生 n 个 σ_v，这就是 D_{nh}群，阶数为 $4n$。有对称中心的直线形分子属于 $D_{\;h}$群。

(7) D_{nd}点群

在 D_n群中加入一个 σ_d，就产生$4n$阶的 D_{nd}群。当 n 为偶数时，有 C_n、n 个 C_2、n 个 σ_d、i；当 n 为奇数时，有 I_{2n}、n 个C_2、n 个 σ_d (C_n已包括在 I_{2n}中)。

(8) T、T_h、T_d群

分子中存在 4 个 C_3轴，3 个C_2轴时，为 12 阶的 T 群。在 T 群中，与每个 C_2轴垂直，都存在一个 σ 时，为 24 阶的 T_h群。在 T 群中，若存在通过 C_2轴，平分 C_3轴夹角的 σ_d时，为 24 阶的 T_d群，T_d群所属的分子是一种正四面体分子。

(9) O、O_h点群

分子中存在 4 个 C_3轴，3 个 C_4轴，6 个 C_2轴时，为 O 群，其阶数为 24 阶。在 O 群中加入垂直于 C_4轴的镜面时，就得到O_h群，阶数为 48 阶，正八面体分子和立方体分子属于 O_h群。

(10) I、I_d点群

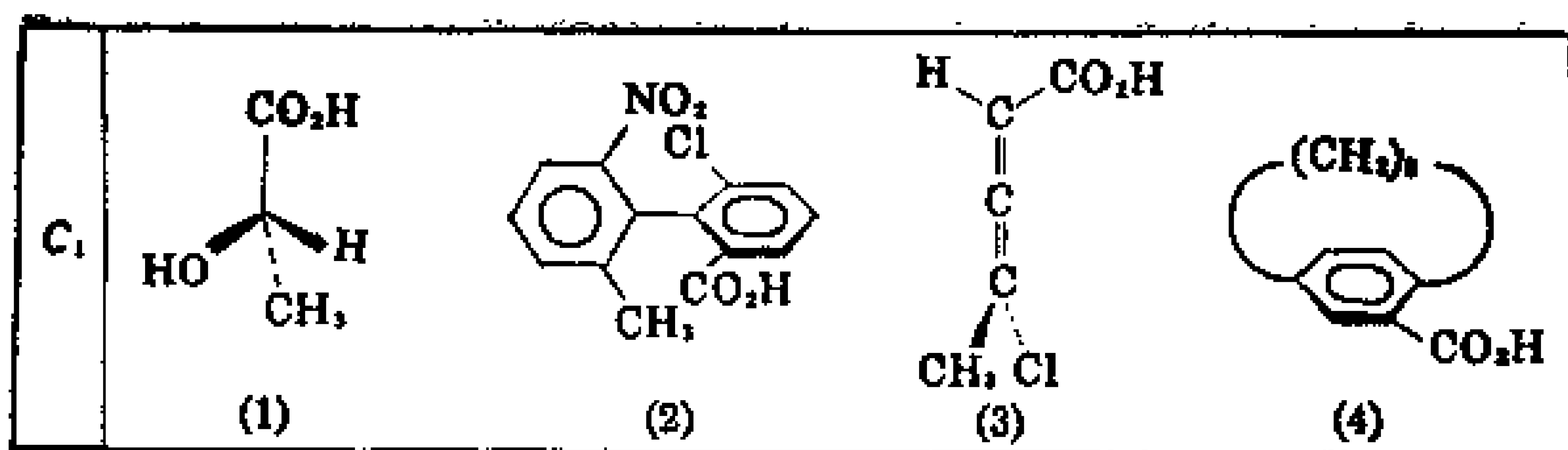
分子中有 6 个 C_5轴、10 个 C_3轴、15 个 C_2轴，即为 I 群，该群为 60 阶群。在 I 群中加入 15 个 σ 和一个 i 时，就构成 I_d群，其阶数为 120，正五角十二面体和正三角二十面体分子属于 I_d群。

各类点群所含的分子在图 5-5 中例举了一些。分子所属点群的判断，应按对称性从高到低次序进行。

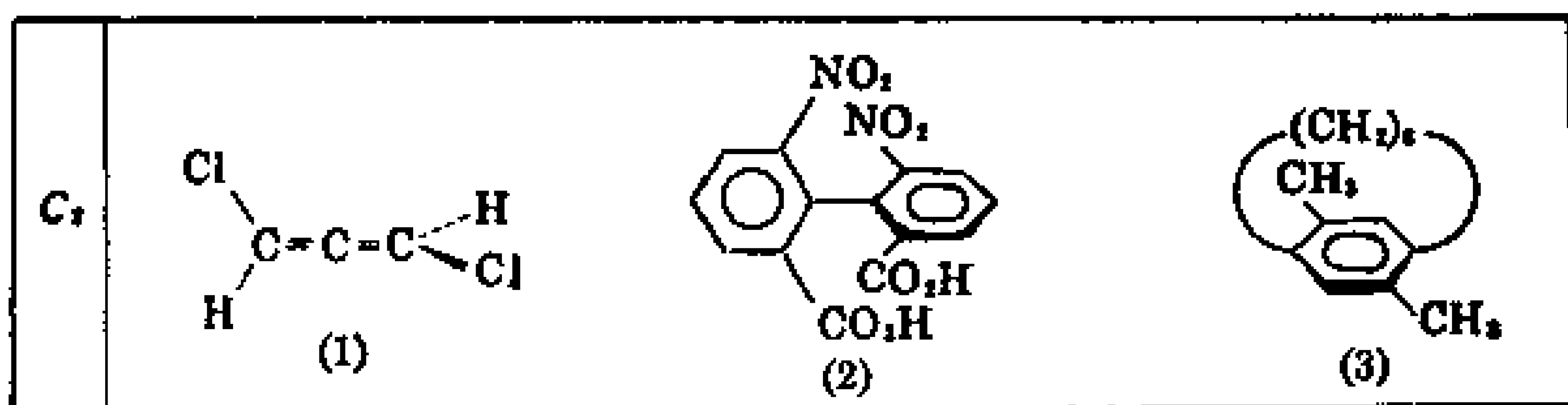
5.4 分子的对称性与分子的性质

5.4.1 分子的旋光性

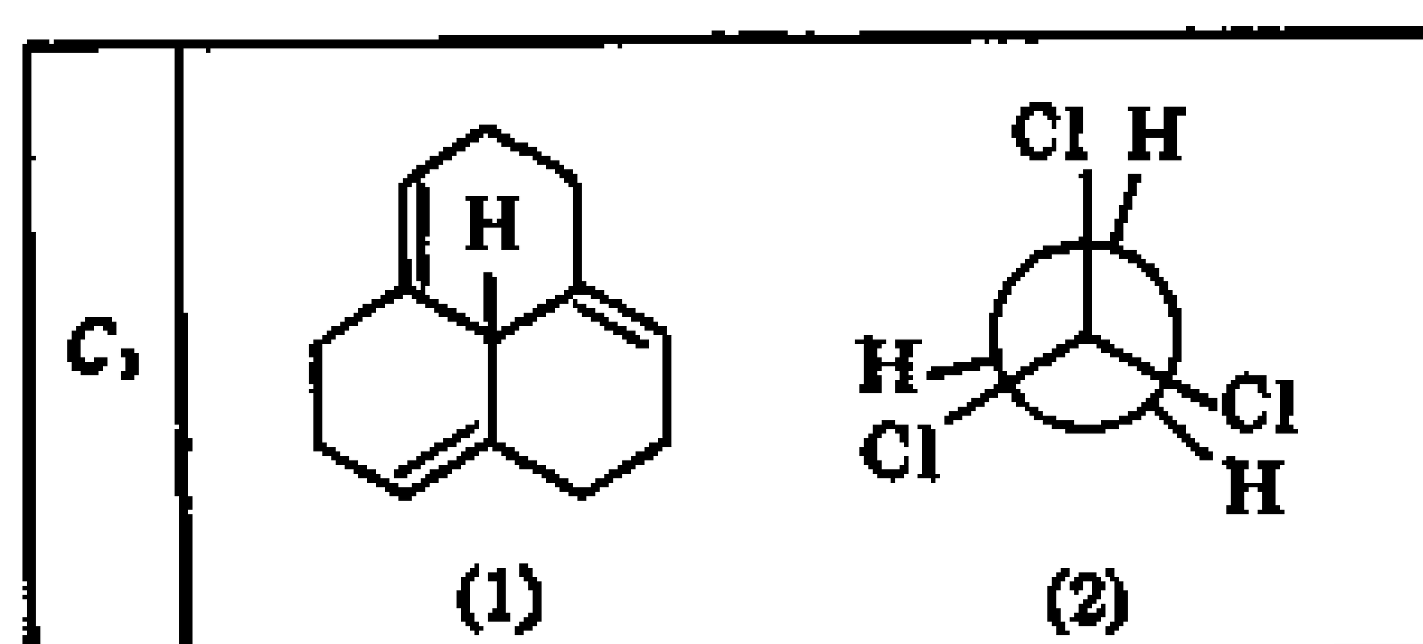
具有旋光性的分子，其本身能与其镜中的像重合(一对对映体分子)，是一对等同面非全同的图形，如同人的左右手关系，称为手



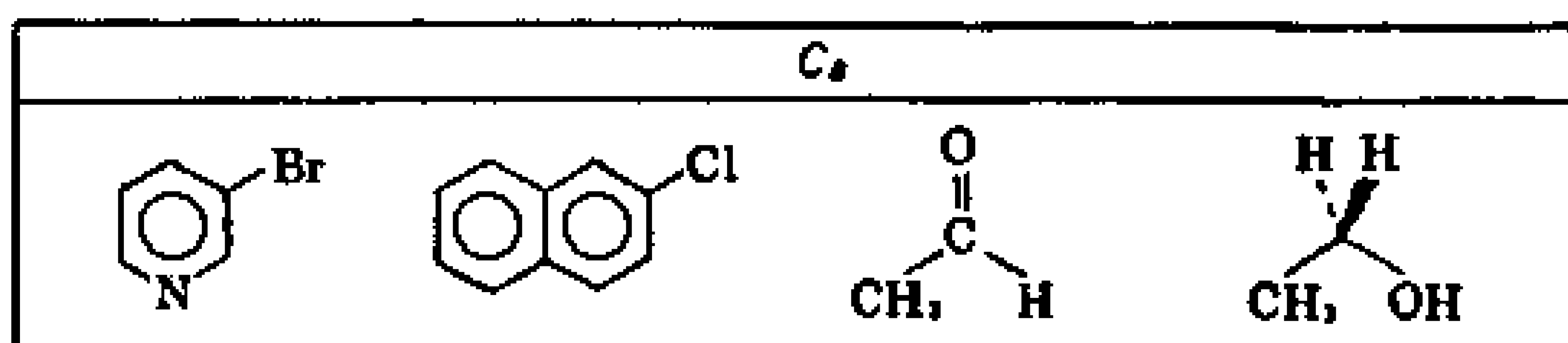
C_1
CO_2H
HO
H
CH_3
(1)
NO_2
Cl
CO_2H
CH_3
(2)
H
CO_2H
C
C
C
CH_3 Cl
(3)
$(CH_2)_8$
CO_2H
(4)



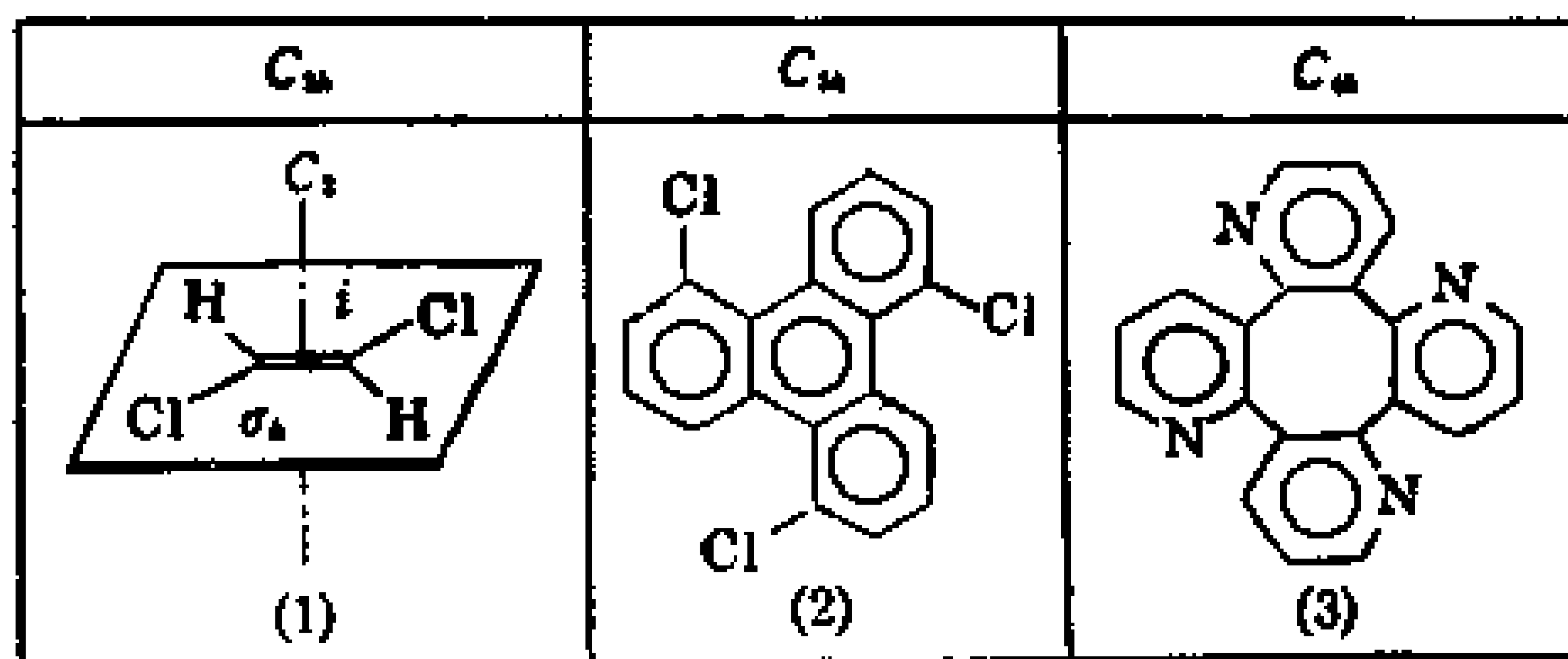
C_2
Cl
C=C=C
H
Cl
H
(1)
NO_2
NO_2
CO_2H
CO_2H
(2)
$(CH_2)_8$
CH_3
CH_3
(3)



C_3
H
(1)
Cl H
H
Cl
Cl
H
(2)

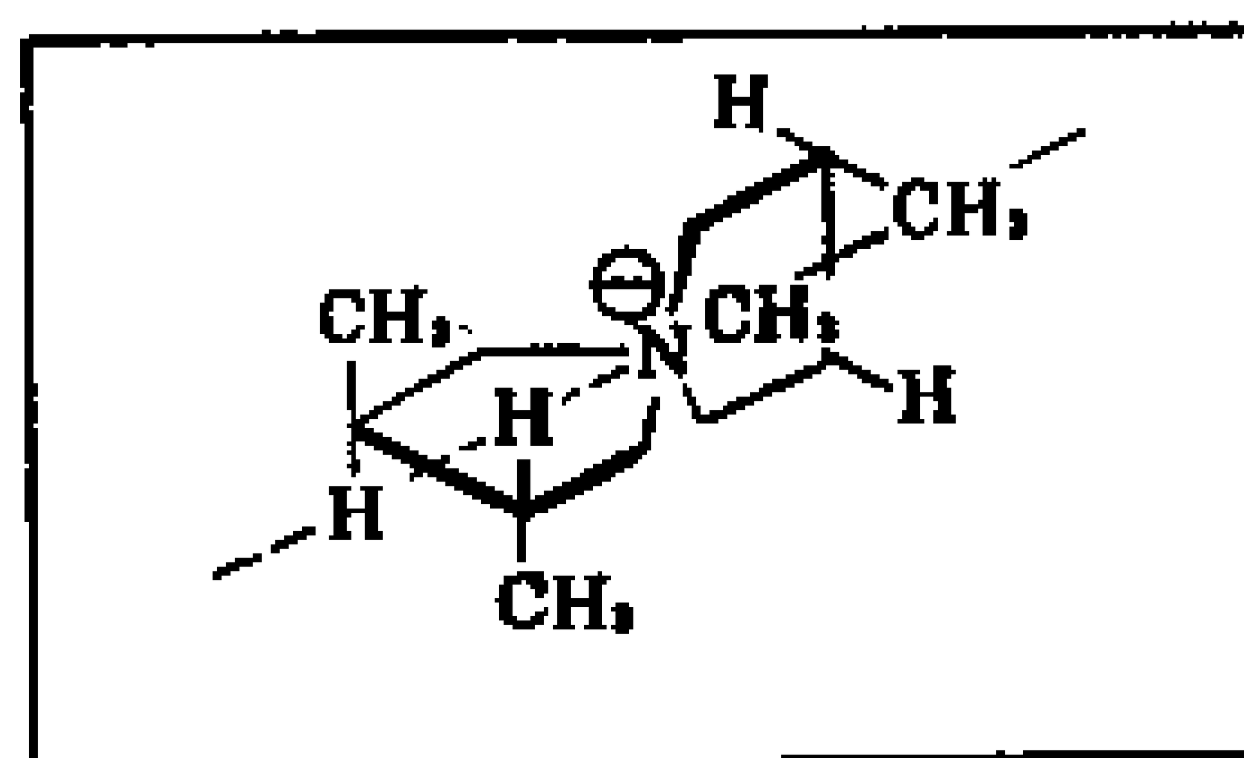


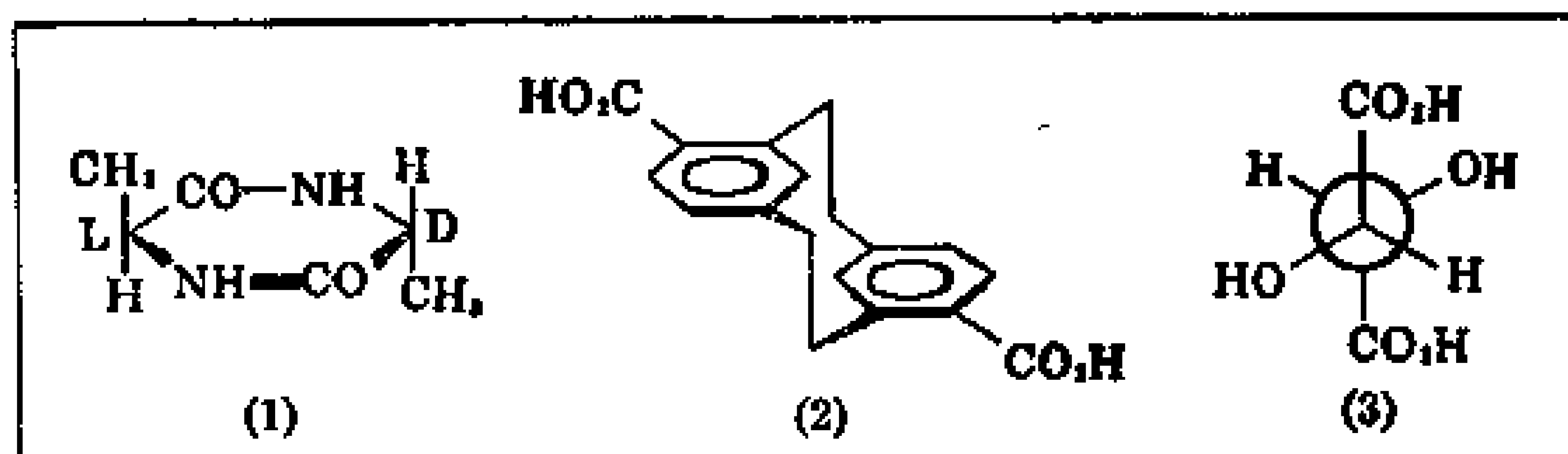
C_s
Br
N
Cl
O
C
CH_3
H
H H
CH_3
OH



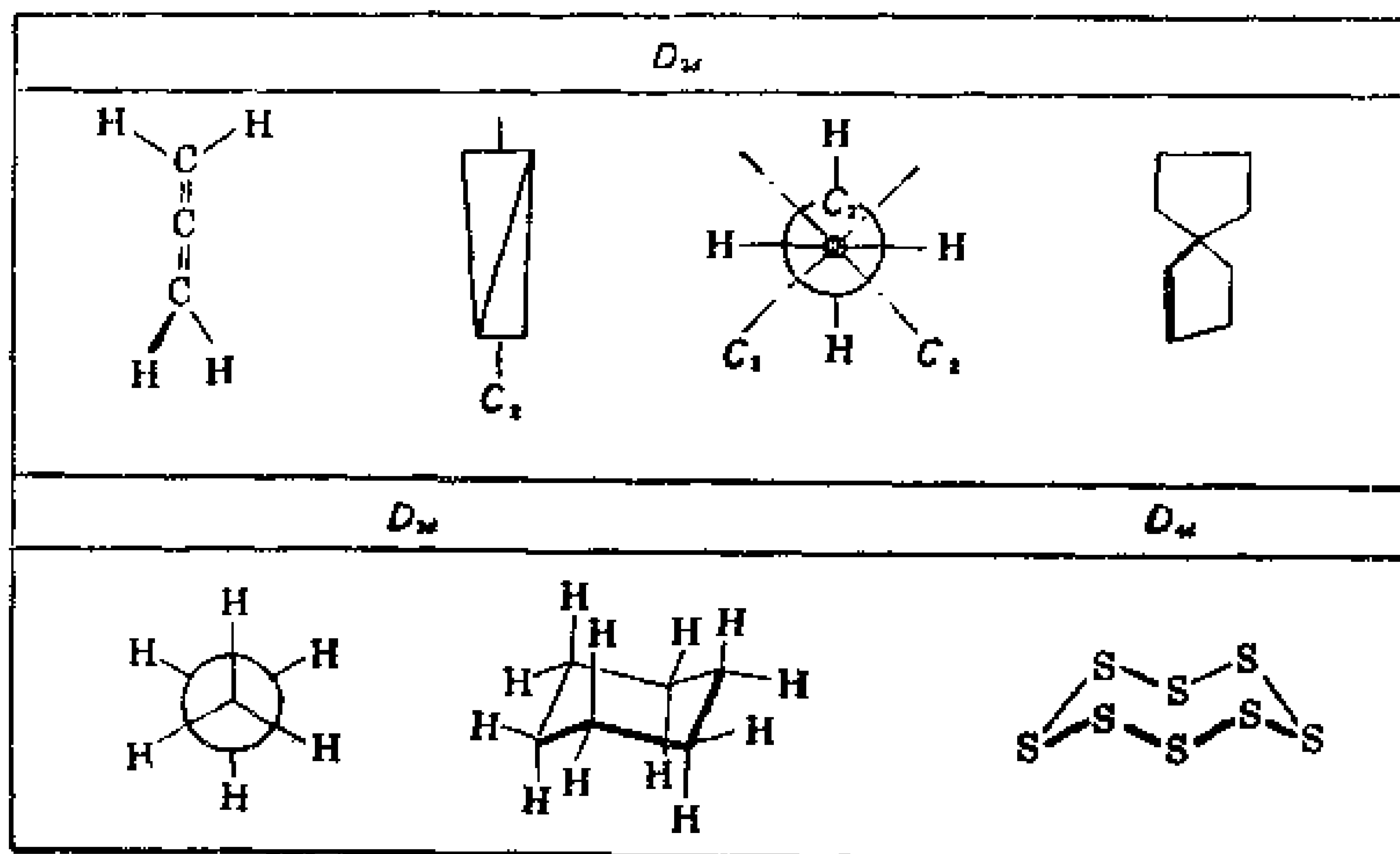
C_{2h}
C_{3h}
C_{4h}
C_2
i
H
Cl
Cl
σ_h
H
(1)
Cl
Cl
Cl
(2)
N
N
N
N
(3)

C_{2v}		
H O H		N
C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}
H Cl Cl Cl	Cl Cl Cl Cl H H H H	Cl Cl Cl Fe Cl Cl

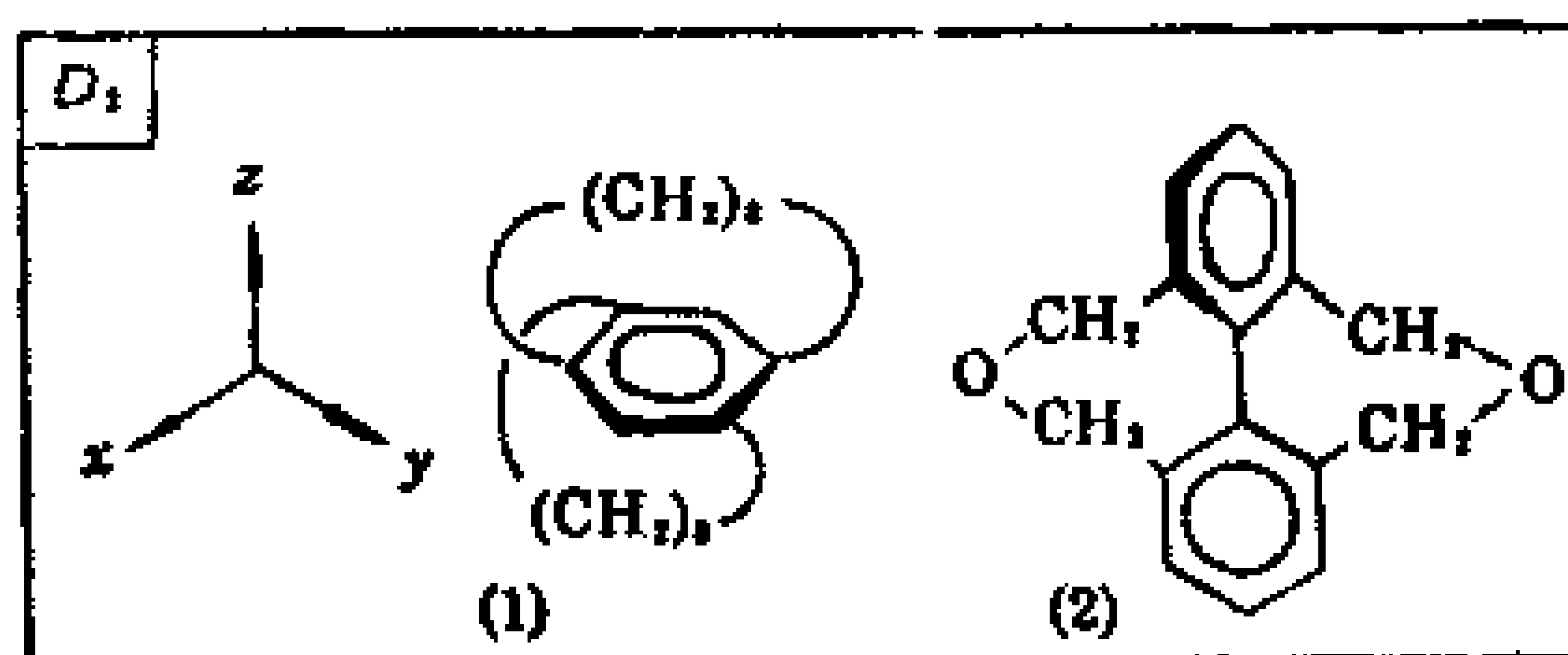




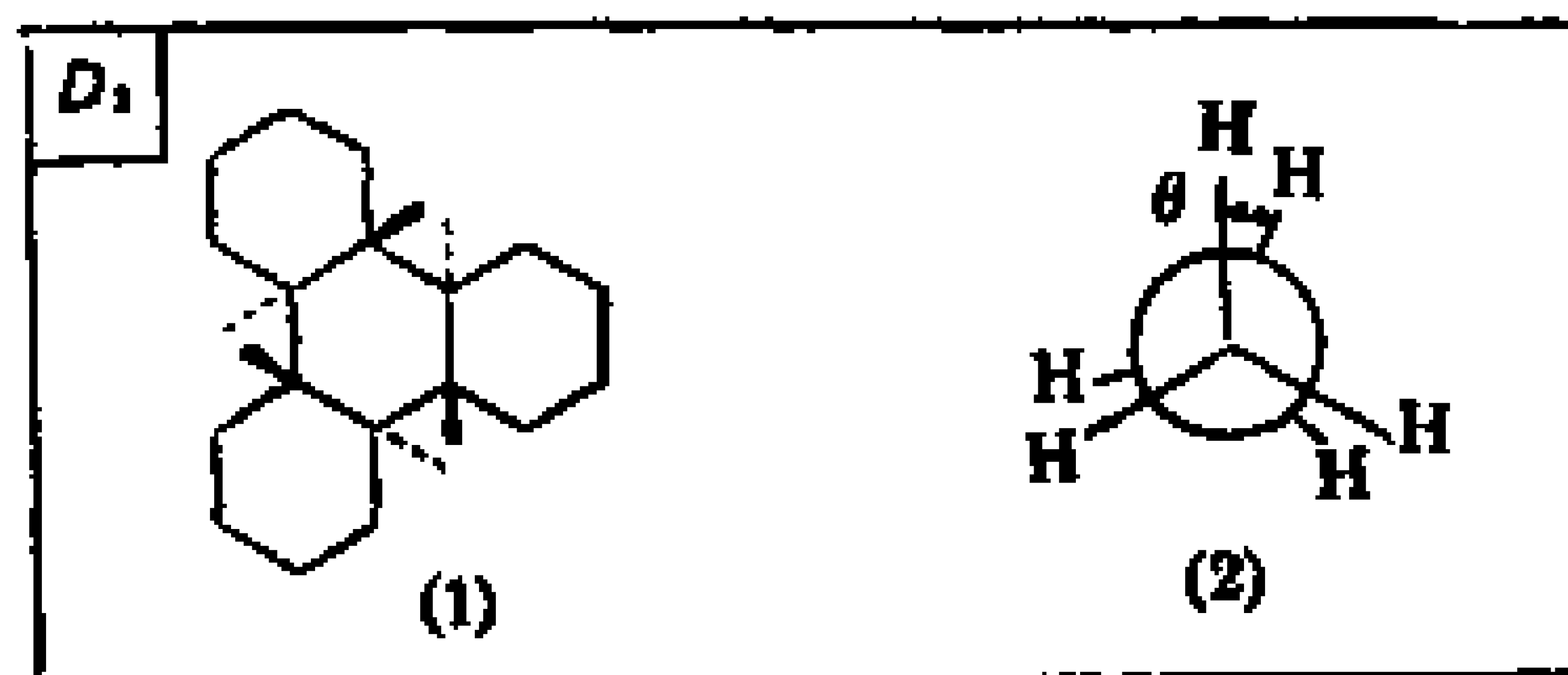
属于S_4点群(上)和C_i点群(下)的分子



D_{2d}
H H
C
C
C
H H
C_2
H
C_2
H H
C_2 H C_2
D_{3d}
D_{4d}
H
H H
H H
H
S S S
S S S S S

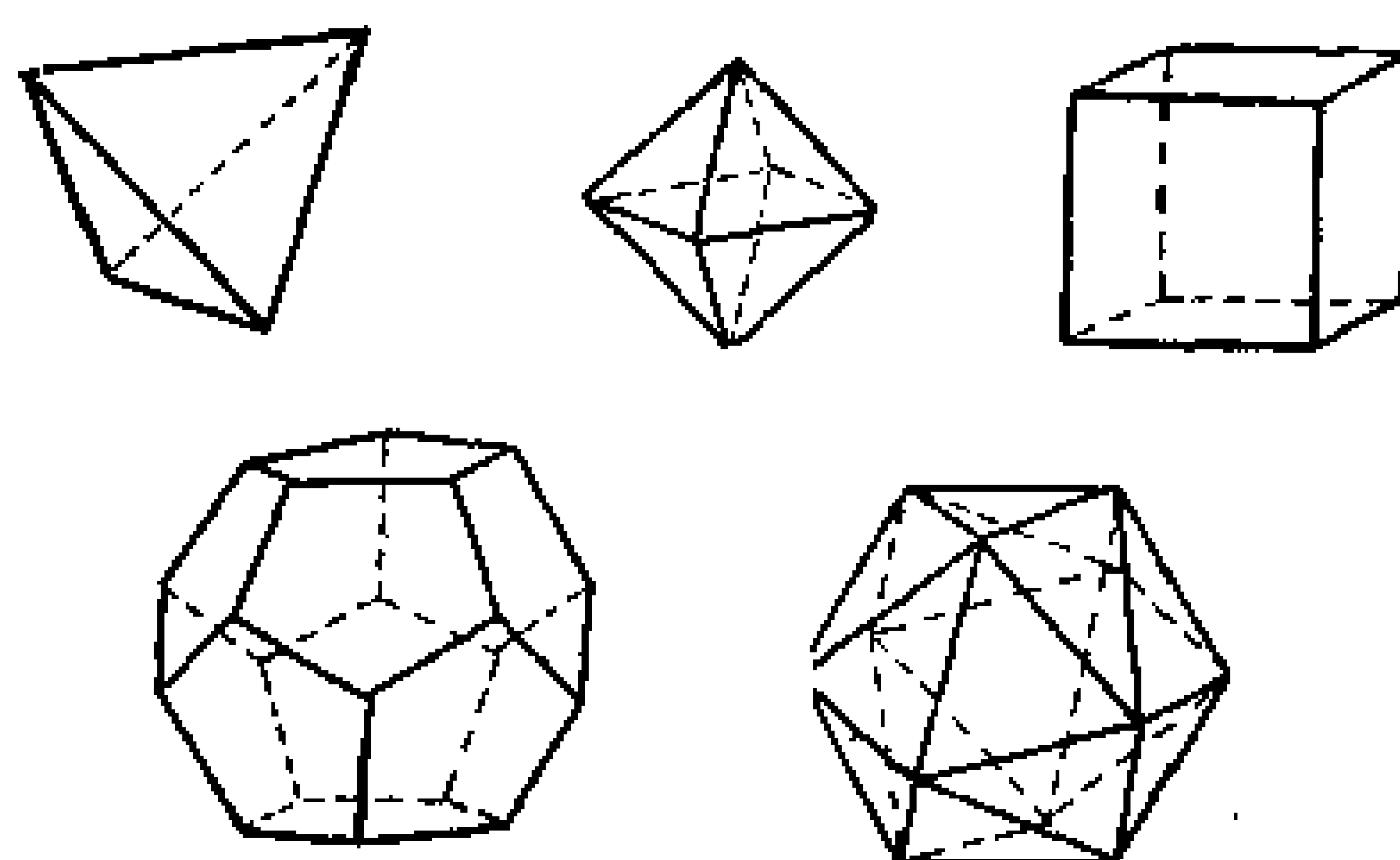


D_2
z
x
y
$(CH_2)_8$
$(CH_2)_8$
(1)
CH_2
O
CH_2
CH_2
O
CH_2
(2)



D_3
(1)
H H
θ
H
H
H H
(2)

D_{2h}		D_{3h}	
$H_2C=CH_2$	(萘)	H H H / H H H	H H H / H H H
D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{7h}
$[PtCl_4]^{2-}$	⊖	(苯)	⊕



五种正多面体的图形

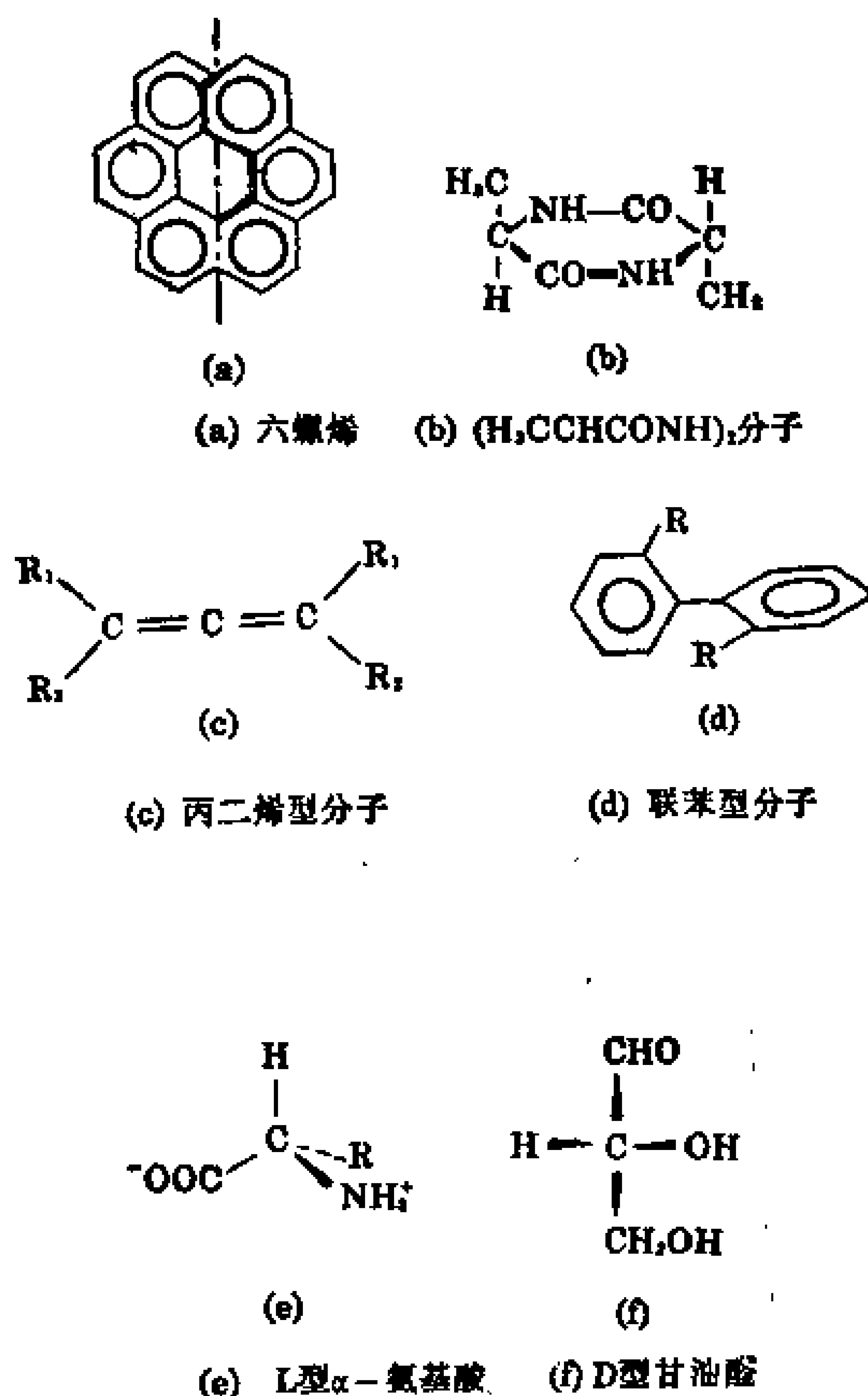
图 5-5 各种分子点群实例

型分子。

具有旋光性的分子，可直接用对称性判据来找出。其对称性判据为：若分子有反轴 I_n，则一定没有旋光性，没有反轴的分子才可能有旋光性。由于所有的反轴必然包括 i 或 σ 或 I_{4n} 这些对称元素，所以上述判据又可归结为：只有不存在 i、σ 和 I_{4n} 的分子，才可能有旋光性。

有些书中常以分子有无不对称碳(或氮)原子为判断旋光性分子的判据，这是不够全面的。例如，图 5-6 中的六螺烯分子，没有不对称碳原子，但是，左手螺旋型和右手螺旋型互为对映体。又如图中的$(H_3CCHCONH)_2$分子，有不对称碳原子，但是没有旋光性，

这是由于分子存在 i 的缘故。还有一些风扇型分子、丙二烯型和联苯型化合物都没有不对称碳原子，但是具有旋光性。



(a) 六螺烯　(b) $(H_3CCHCONH)_2$分子

(c) 丙二烯型分子　(d) 联苯型分子

(e) L型α－氨基酸　(f) D型甘油醛

图 5-6

人工合成手型分子时，两种对映体分子数量相等，即 D 型和 L 型等量，为外消旋产物。天然动植物中产生的手型分子，常常是只有对映体中的一种分子，例如组成蛋白质的 α-氨基酸，天然出现的有二十多种，除甘氨酸无旋光性外，其它基本上是 L 型，如图 5-6 中所示。组成核糖核酸的糖，基本上是 D 型，如图中 D 型甘油醛就

是有这种立体构型的。

由不对称的蛋白质和核酸作用产生不对称的酶，在不对称的酶的不对称催化作用下，产生出不对称的蛋白质和核酸。这种不对称的合成过程为制造生命物质提供了所需的基础。

5.4.2 分子的电性质

分子的偶极矩是表示分子中电荷分布情况的物理量，它是由分子的对称性直接决定的。尽管整个分子是电中性的，但它的正、负电荷重心不一定是重合的，正、负电荷重心重合的分子为非极性分子，不重合的为极性分子，极性大小由偶极矩决定。规定正电荷重心至负电荷重心的方向为偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的方向，$\boldsymbol{\mu}$ 的大小为正、负电荷重心间距 r 和电荷量 q 的乘积。$\boldsymbol{\mu}$ 的定义为

$$\boldsymbol{\mu}=q\boldsymbol{r} \tag{5-6}$$

其单位为库仑米(C·m)。由于电子电量为 1.6022×10^{-19}C，正负电荷间距一般在10^{-10}m范围内，偶极矩大小的数量级为10^{-29}C·m，为方便起见，在 cgs 制中令

$$1\text{D}=3.338\times10^{-30}\text{C·m}$$

D 称德拜(*Debye*)，是分子偶极矩的一种单位。对于电量为一个电子电量，正负电荷重心间距为 10^{-10}cm 的偶极矩 $\mu=4.8$D。

(1) 分子的偶极矩和分子的结构

分子是否有偶极矩可以由对称性判据确定，判据为：只有属于 C_n和 C_{nv}点群的分子，才有偶极矩。若用对称元素判断，可表示为：若分子中存在 i 或 I_{4n}或有两对称元素交于一点，则分子偶极矩为零。

分子的偶极矩一般由实验测定。也可以由键矩的矢量和来估计。键矩是由分子的构型和测得的偶极矩推算得到的。例如，H_2O 的 $\mu=6.17\times10^{-30}$C·m，∠HOH＝104.5°，可以认为 H_2O 的偶极矩是两个 O—H 键的键矩的矢量和，则 $\mu=2\mu_{H-O}\cdot\cos(104.5°/2)$，可推得 $\mu_{H-O}=5.04\times10^{-30}$C·m。若不考虑键之间的相互作用，则不同分子中的相同键矩值不变。这样只要用上法得出的一些键

矩，就能估算出已知构型的分子偶极矩。表 5-3 列出一些键矩的数值。

表 5-3 键矩/10^{-30}C·m(左边原子δ^{+})

键	键矩	键	键矩	键	键矩	键	键矩
H—C	1.3	C—Cl	4.90	N—O	1.0	P=Se	10.7
H—N	4.44	C—Br	4.74	P—Cl	2.70	As=O	14.0
H—O	5.04	C—I	4.17	As—F	6.77	Sb=S	15.0
H—P	1.2	Si—H	3.3	S—Cl	2.0	S=O	10.0
H—S	2.3	Si—C	2.0	C=N	3.0	Se=O	10.3
C—N	0.73	Si—N	5.17	C=O	7.7	Te=O	7.7
C—O	2.5	Ge—Br	7.0	C=S	6.7	C≡N	11.8
C—S	3.0	Sn—Cl	10.0	N=O	6.7	N→B	8.5
C—Se	2.0	Pb—I	11.0	P=O	9.0	N→O	14.3
C—F	4.64	N—F	0.57	P=S	10.3	O→B	12.0

用偶极矩和键矩的概念与分子的对称性相联系，可以对分子的结构和性能提供一定的信息。

CH_4分子有I_4，所以 $\mu=0$，以致 $\mu_{C-H}=\mu_{CH_3}$。因此，烷烃的偶极矩基本为零，$\mu_{C-H}=\mu_{烷基}$。分子内的诱导效应、共轭效应、空间位阻、分子内旋转等都会影响分子的偶极矩，键矩矢量和只是偶极矩的近似值。例如，苯胺分子的 $\mu=1.5$D，硝基苯分子的 $\mu=4.0$D，若用键矩和，则得对硝基苯胺分子的 $\mu=5.5$D，实验测得偶极矩 $\mu=6.3$D。这是由于分子的共轭效应和—NO_2基团的诱导效应，使电子云偏向—NH_2的结构所致。又如，二氯苯分子的三种异构体，用键矩计算得$\mu_{对,0}=0$、$\mu_{间,0}=1.5$D、$\mu_{邻,0}=2.6$D，实验值为$\mu_{对}=0$、$\mu_{间}=1.48$D、$\mu_{邻}=2.27$D，可见随着两个氯原子位置的接近，计算值偏大的程度增加。原因是两个氯原子靠近时，产生空间位阻，使之相互排斥而远离，结果键角变大，偶极矩变小。

(2) 分子的诱导偶极矩和极化率

上述分子的偶极矩是分子的固有性质，又称为分子的永久偶极矩。由于分子的热运动，使分子偶极矩在空间的取向是随机的，

因此大量分子总的平均偶极矩为 0。在外电场中，分子中的电子云相对地偏向于正电场方向，使分子的电荷分布变化，称为电子极化；分子中的原子核骨架相对地偏向于负电场方向，使分子的电荷分布变化，称为原子极化(包括分子骨架的变形)；对于极性分子，除了这两种极化以外，还存在一种永久偶极矩反平行于外电场的趋势，称为取向极化。由前两种极化产生的偶极矩称为诱导偶极矩$\mu_{诱}$，$\mu_{诱}$和外电场强度 E 成正比，比例常数是两种极化组成的诱导极化率$\alpha_{诱}$

$$\mu_{诱}=\alpha_{诱}E=(\alpha_{原}+\alpha_{电})E \tag{5-7}$$

同样，分子的取向极化产生的取向偶极矩$\bar{\mu}_{取}=\alpha_{取}E$，其中取向极化率由统计力学得出$\alpha_{取}=\mu^2/3kT$。这样，便可得分子总的平均偶极矩$\bar{\mu}_{总}$为

$$\bar{\mu}_{总}=\mu_{诱}+\bar{\mu}_{取}=(\alpha_{原}+\alpha_{电}+\mu^2/3kT)E \tag{5-8}$$

此式中$\bar{\mu}_{总}$是一个大量分子的宏观可测物理量，$\alpha_{诱}$和 μ 是微观的和分子对称性有关的物理量，因此，可以通过宏观物理量的测定，得到一些有关微观结构的参数。有关测定偶极矩的方法，可参考实验教材。

5.5 群表示理论及其在化学中的应用

分子的对称群中隐含了大量有关分子结构和性质的信息，只有把对称性的研究从定性推进到定量，才能充分揭示分子对称性的重要意义。为了深入研究，本节简单介绍一些群的表示理论，以及群论在化学中的应用。

5.5.1 群的表示

一个分子的点群是该分子所有的独立对称操作的集合，可用对称操作变换矩阵表示，这些变换矩阵的集合构成的矩阵群就是该点群的矩阵群表示。用这种方法来分析群的性质，就是所谓的

群表示理论。

群中元素所作用的对象称为基。基可以是原子的坐标(x,y,z)，例如前面讨论过对称操作矩阵作用在原子坐标上的情况。基也可以是波函数和一些物理量。同一对称操作对于不同的基，有不同的表示矩阵。为了说明，现以C_{2v}群的四个对称操作E、C_2^1、σ_{xz}和σ_{yz}，对三种不同的基(原子坐标(x,y,z)、原子轨道p_z和p_y、绕z轴的转动矢量R_z)的表示加以讨论。

C_{2v}的四个对称操作以原子坐标(x,y,z)为基的矩阵表示，在前面已讨论过，称它们为Γ_a表示。以原子轨道p_z为基时，这四个对称操作都不改变p_z的大小和符号，所以均可用单位矩阵(1)表示，该表示为Γ_b。以原子轨道p_y为基时，对称操作E和σ_{yz}不改变p_y大小和符号，用(1)表示，对称操作C_2^1和σ_{xz}使p_y改变符号，用(−1)矩阵表示，此时的表示为Γ_c。以旋转矢量R_z为基时，E和C_2^1不改变R_z，用(1)表示，σ_{xz}和σ_{yz}将改变旋转方向，用(−1)矩阵表示，因此，以R_z为基时的C_{2v}表示为Γ_d。C_{2v}群的几种表示列于表5-4。

表 5-4 C_{2v}群的几种表示

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基
Γ_a	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	x y z
Γ_b	(1)	(1)	(1)	(1)	p_z
Γ_c	(1)	(−1)	(−1)	(1)	p_y
Γ_d	(1)	(1)	(−1)	(−1)	R_z

对C_{3v}点群，有六个对称操作，令C_3轴和z轴平行，xz平面为σ_a；σ_c和σ_b均与σ_a差60°。以(x,y,z)、p_z、R_z为三个基，同上方法得相应表示矩阵为表5-5。

对任何一个矩阵A，都可以找到一个合适的变换矩阵S，经相似变换，即进行$S^{-1}AS$操作，将其变成对角方块矩阵，这种相似变换过程称为矩阵的约化。

表 5-5 C_{3v} 群的几种表示

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c	基
Γ_a	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	x, y, z
Γ_b	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	p_z
Γ_c	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	R_z

$$S^{-1}AS=S^{-1}\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}&\cdots&a_{1n}\\a_{21}&a_{22}&\cdots&a_{2n}\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\a_{n1}&a_{n2}&\cdots&a_{nn}\end{pmatrix}S=\begin{pmatrix}A_1&&\bigcirc\\&A_2&\\\bigcirc&&A_3\end{pmatrix} \tag{5-9}$$

对角方块矩阵不能再约化时，称为不可约化矩阵，若此矩阵为对称操作的表示矩阵时，则该矩阵群称为群的不可约表示。可约化的表示矩阵群，则称为可约表示。在 C_{2v} 中 Γ_a 可约表示对群中各元素具有相同的分块形式，说明对坐标 x、y、z 为基，可分成互不相干的三个组，即对基 x 的不可约表示为(1)、(−1)、(1)、(−1)，对 y 的不可约表示为(1)、(−1)、(−1)、(1)，对 Z 的不可约表示为(1)、(1)、(1)、(1)。因此，C_{2v} 群中对 x、y、z、p_y、p_z、R_z 六种基，不可约表示的种类只有四种，约化过程将原有的六种可约表示约化成四种不可约表示，如表 5-6 所示。同样，C_{3v} 群的不可约表示如表 5-7 所示。

表 5-6 C_{2v} 群的不可约表示

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	z, p_z
Γ_2	(1)	(1)	(−1)	(−1)	R_z
Γ_3	(1)	(−1)	(1)	(−1)	x
Γ_4	(1)	(−1)	(−1)	(1)	y, p_y

表 5-7 C_{3v}群的不可约表示

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c	基
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	z, p_z
Γ_2	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	R_z
Γ_3	$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$	x, y

5.5.2 特征标的性质和特征标表

在矩阵的约化过程中，矩阵元的值可以改变，但方阵的迹不变，方阵的迹即为对角元之和。称对称操作矩阵的迹为特征标，通常用χ表示。$\chi(R)$为可约表示Γ中操作R的特征标，$\chi_i(R)$为第i个不可约表示Γ_i中群元素R的特征标。

要了解和应用群的不可约表示的特征标，必须掌握群的特征标的一些重要性质。

(1) 群的不可约表示的数目等于群中类的数目。

在群$G\{A, B, C, \cdots\}$中，当进行$BAB^{-1}=C$相似变换时，A和C为相互共轭的元，相互共轭元的完整集合称为一共轭类。例如群$C_{3v}\{E, C_3^1, C_3^2, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$，由于存在$\sigma_a C_3^1 \sigma_a^{-1}=C_3^2$，$\sigma_a C_3^2 \sigma_a^{-1}=C_3^1$，所以$C_3^1$和$C_3^2$为一类；$C_3^1 \sigma_a C_3^{-1}=\sigma_b$，$C_3^1 \sigma_b C_3^{-1}=\sigma_c$，$C_3^1 \sigma_c C_3^{-1}=\sigma_a$，所以$\sigma_a$、$\sigma_b$、$\sigma_c$为一类；$E$自成一类。因此，$C_{3v}$群可分为三类：$E$、$2C_3$、$3\sigma$，$C_{3v}$群的不可约表示也有三个：$\Gamma_1$、$\Gamma_2$、$\Gamma_3$。$C_{2v}$群中四个对称操作，各自都成一类，群有四个不可约表示。

在给定的表示中，属同一类的群元的特征标恒等。这一点可从前面的表中看出。反过来也可从表中寻找具有相同特征标的元，它们应属于一类。例如，C_{3v}群中对称操作E的特征标(对不可约表示Γ_3)为 2，C_3^1和C_3^2的特征标为 −1，σ_a、σ_b和σ_c的特征标为 0。因此，特征标可以以类标出。

(2) 群的不可约表示的维数平方和等于群的阶。

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \tag{5-10}$$

C_{2v}群的四个不可约表示都是一维的，所以群的阶数为 4。C_{3v}群中Γ_1和Γ_2是一维表示，Γ_3是二维表示，所以C_{3v}群为 6 阶群。

(3) 群的各不可约表示的特征标之间，满足正交、归一化条件。

$\chi_i(R)$和$\chi_j(R)$分别为群元 R 在第 i 个和第 j 个不可约表示中的特征标，其正交、归一化条件为

$$(1/h)\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = \begin{cases} 0, & 当 \quad i \neq j \\ 1, & 当 \quad i = j \end{cases} \tag{5-11}$$

这一关系可从C_{2v}群和C_{3v}群不可约表示的矩阵表中得以证明。

将点群所有不可约表示的特征标及相应的基列成表，即为特征标表。用 A 和 B 表示一维的不可约表示，E 表示二维的不可约表示，T 表示三维的不可约表示。在一维表示中，在 C_n操作后，图形对称，其特征标为 1 的，用 A 表示；在 C_n操作后，图形反对称，其特征标为 -1 的，用 B 表示。用下标 1 和 2 表示对垂直于 C_n轴的 C_2轴或 σ_v(无 C_2轴时)是对称和反对称的。若群中有 σ_h时，对σ_h对称和反对称的不可约表示，用右上角“′”和“″”表示。因为，同一类群元的特征标相等，所以特征标表中特征标是以类标出的。表5-8为C_{2v}群和C_{3v}群的特征标表。

表 5-8 C_{2v}群和C_{3v}群的特征标表

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基
A_1	1	1	1	1	z, s, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	基
A_1	1	1	1	z,s,x^2+y^2,z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x, y), (R_x, R_y),(xz, yz), x^2-y^2

表中第一列为群中各不可约表示的记号(讨论分子轨道时，常用小写英文字母，如 a_1、b_1、t_{2g}等)。第二列为群中各类对称操作的各不可约表示的特征标。第三列为各不可约表示对应的基。其中 x、y、z 为原子三个坐标以及这些方向上的平动运动，p_x、p_y、p_z三个原子轨道的变换性质等与平移变换相似，也用 x,y,z 代表。R_q 代表绕 q 轴的转动向量。xy，xz，yz，x^2-y^2，z^2分别代表五个 d 轨道等。

所有点群的特征标表可查阅有关书籍。在了解了特征标的一些性质和特征标表以后，可以利用它们解决很多实际问题。

5.5.3 应用举例

在利用特征标表解决实际问题时，大致可以分成三个步骤：

a. 用一个合适的基得出点群的一个可约表示；

b. 约化这个可约表示成为构成它自己的不可约表示；

c. 解释各不可约表示所对应的图象，找出问题的答案。

约化过程是利用特征标表进行的。$n(R)$为各类对称操作前的系数，如 C_{3v}群中 $n(E)=1$，$n(C_3)=2$，$n(\sigma)=3$。n_i为第 i 个不可约表示 Γ_i在可约表示 Γ 中重复出现的次数，它们存在如下关系

$$n_i=(1/h)\sum_R n(R)\chi_i(R)\chi(R) \text{①} \tag{5-12}$$

一般说来，一个可约表示与其不可约表示之间的关系为

$$\Gamma=\sum n_i\Gamma_i=n_1\Gamma_1+n_2\Gamma_2+n_3\Gamma_3+\cdots \tag{5-13}$$

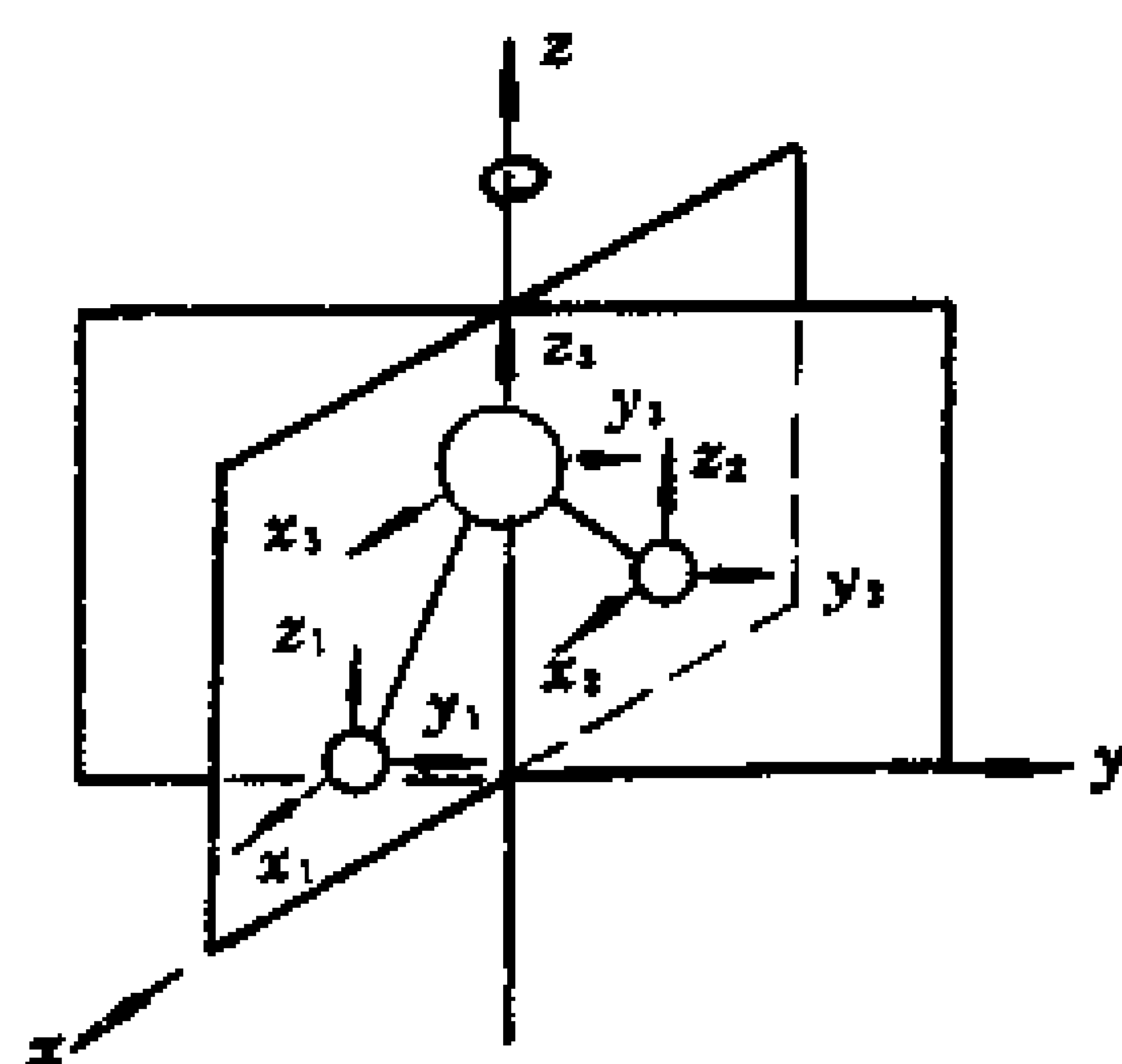


图 5-7 H_2O分子的 9 个自由度

例 1 H_2O分子的振动光谱选律

H_2O 分子有 3 个原子，有 9 个自由度，用 9 个箭头表示，以这 9 个坐标向量为基，可约表示则是 9×9 的表示矩阵。图 5-7 画出

① 该式只适用于有限群，不能用于$C_{\infty v}$或$D_{\infty h}$群。

这 9 个自由度。可约表示的特征标的确定，由分子经对称操作后，箭头变化情况定出：箭头不动，特征标为 1；箭头全动，特征标为 0；箭头反向，特征标为 -1。

H_2O 分子属 C_{2v} 点群，有四个对称操作，它们的可约表示的特征标如下

E：全部箭头不动，$\chi(E)=9$。

C_2：1，2 原子上箭头都动，它们对特征标贡献为 0，x_3变为 $-x_3$，y_3变为 $-y_3$，z_3不变，所以 $\chi(C_2)=-1$。

σ_{xz}：全部 x、z 不动，y 都变成 $-y$，所以 $\chi(\sigma_{xz})=3$。

σ_{yz}：1、2原子的全部箭头都移动，x_3变为 $-x_3$，y_3和z_3不动，所以 $\chi(\sigma_{yz})=1$。

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ	9	-1	3	1

按(5-12)式约化这个可约表示，得 A_1不可约表示在这可约表示中重复出现的次数 $n_{A1}=3$，$n_{A2}=1$，$n_{B1}=3$，$n_{B2}=2$。约化后的表示与约化前表示的关系为

$$\Gamma=3A_1+A_2+3B_1+2B_2$$

这个可约表示中，包括了九个全部可能运动的对称类型，在讨论振动时，扣除平动和转动。平动用x、y、z 三个基表示，转动用R_x、R_y、R_z三个基表示，它们分别属于 A_1、B_1、B_2和 B_2、B_1、A_2（从 C_{2v}群的特征标表中可见），所以要在上述可约表示中扣除这些表示

$$3A_1+A_2+3B_1+2B_2-(A_1+B_1+B_2)-(B_2+B_1+A_2)$$
$$=2A_1+B_1$$

这三个不可约表示就代表 H_2O 的三种振动的对称类型，其中有两个属于 A_1型的振动，一个属于 B_1型的振动。H_2O分子的三种振动方式，如图 5-8 所示。

要判断这些振动的红外活性和拉曼活性，可用下列判断标准：

a．若一个振动的隶属的对称类型和偶极矩的一个分量隶属

的对称类型相同(即和 x 或 y 或 z 隶属的对称类型相同)，它就是红外活性的。

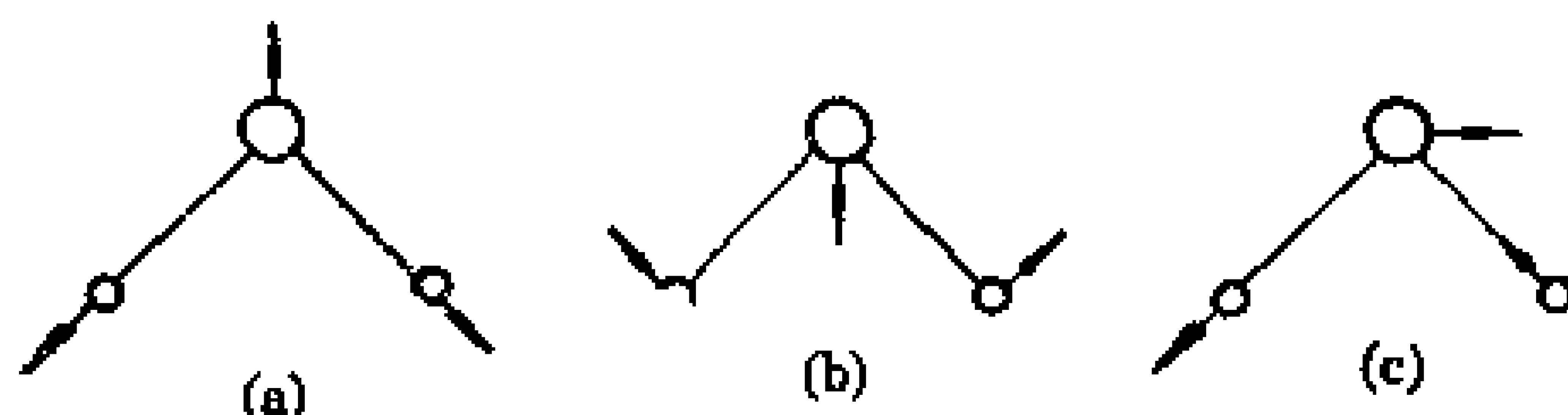


图 5-8 H_2O分子的三种振动方式

b．若一个振动隶属的对称类型和极化率的一个分量隶属的对称类型相同(即和 x^2、y^2、y^2、xy、xz、yz、x^2-y^2中的一个隶属的对称类型相同)，那么它就是拉曼活性的。

由 C_{2v}群的特征标表可见，z 属于 A_1不可约表示，x 属于 B_1不可约表示，所以这三个振动都是红外活性的。其中 $2A_1$代表(a)和(b)两种非简并的具有相同对称性的振动。x^2,y^2,z^2属于 A_1表示，xz 属于 B_1表示，所以三个振动也都是拉曼活性的。因此，对 H_2O 分子而言，红外光谱和拉曼光谱是相互对应的，红外吸收频率和拉曼移动频率是一致的。

例 2 H_2O 分子的分子轨道组成

H_2O 分子的分子轨道是由 O 原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道与两个 H 原子的 $1s$ 轨道组成的，利用特征标可简化分子轨道组成的计算。H_2O 属 C_{2v}群，由 C_{2v}群特征标表可见，O 原子的 $2s$ 和$2p_z$轨道属于 A_1不可约表示，$2p_x$属 B_1不可约表示，$2p_y$属 B_2不可约表示。两个 H 原子不在 C_2轴上，它们的 $1s$ 轨道对 C_2轴是非对称的，不能直接作为基与 O 原子的 $2s$ 和 $2p$ 组合，必须先将两个 H 原子的两个 $1s$ 轨道组合成与 O 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道具有相同对称类型的轨道，再与 O 原子的价轨道组成 H_2O 分子的分子轨道。

两个 H 原子的价轨道为 $1s_a$和 $1s_b$，考察两个 H 原子对 C_{2v}群的四个对称操作的可约表示特征标

E: 两 H 原子全不动，$\chi(E)=2$

C_2: 两 H 原子全动，$\chi(C_2)=0$

σ_{xz}: 两 H 原子全不动，$\chi(\sigma_{xz})=2$

σ_{yz}: 两 H 原子全动，$\chi(\sigma_{yz})=0$

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{2H}	2	0	2	0

按(5-12)式约化这个可约表示，得

$$\Gamma_{2H}=A_1+B_1$$

这说明 H_2O 分子中的两个 H 原子具有 A_1和 B_1对称性，所以在组合成分子轨道时，要先将 $1s_a$和 $1s_b$组合成具有A_1和 B_1对称的轨道，以作为不可约表示的基。可以将 $1s_a$(或 $1s_b$)以 C_{2v}群的各对称操作作用，结果再乘该不可约表示的特征标，然后求和即得。下面分别对A_1和B_1表示求和

$$\psi(A_1)=1\cdot(E)\cdot 1s_a+1\cdot(C_2^1)\cdot 1s_a+1\cdot(\sigma_{xz})\cdot 1s_a+1\cdot(\sigma_{yz})\cdot 1s_a$$
$$=1s_a+1s_b+1s_a+1s_b=2(1s_a)+2(1s_b)$$

归一化可得

$$\psi(A_1)=(1/2)^{1/2}(1s_a+1s_b)$$

同样可得

$$\psi(B_1)=(1/2)^{1/2}(1s_a-1s_b)$$

$\psi(A_1)$与 O 原子的 $2s$ 和 $2p_z$轨道同属A_1不可约表示，对称性匹配，相互组合得到 a_1、a_1^n和a_1^*3个分子轨道。$\psi(B_1)$与 O 原子的$2p_x$同属 B_1不可约表示，以 $\psi(B_1)$和 $2p_x$为基组合成 b_1、b_1^* 两个分子轨道。$2p_y$为 B_2 不可约表示，与H_2O分子中两个H原子的价轨道对称性不匹配，只能为非键轨道b_2^n(由于垂直于键轴平面，所以是 π 轨道)。再根据各轨道能级的高低，可以得到图 5-9 所示 的

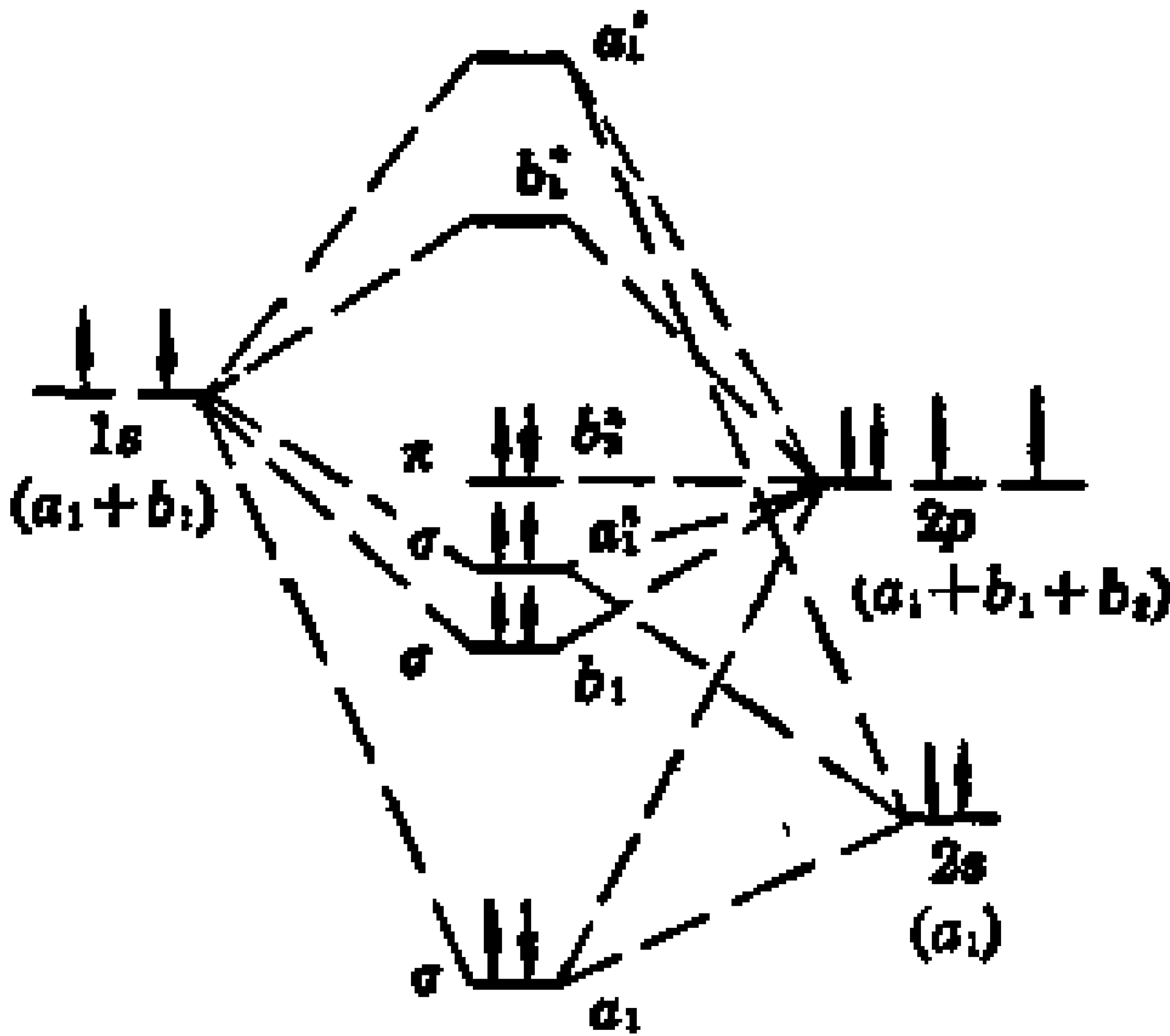


图 5-9 H_2O的分子轨道能级图

H_2O 分子轨道能级图。

例 3 环丙烯基离域 π 键分子轨道。

环丙烯基分子的结构如图 5-10 所示，为简化起见，视其为 C_{3v} 群分子。其离域 π 键分子轨道由 a、b、c 三个碳原子的 ϕ_{2p} 轨道组合而成

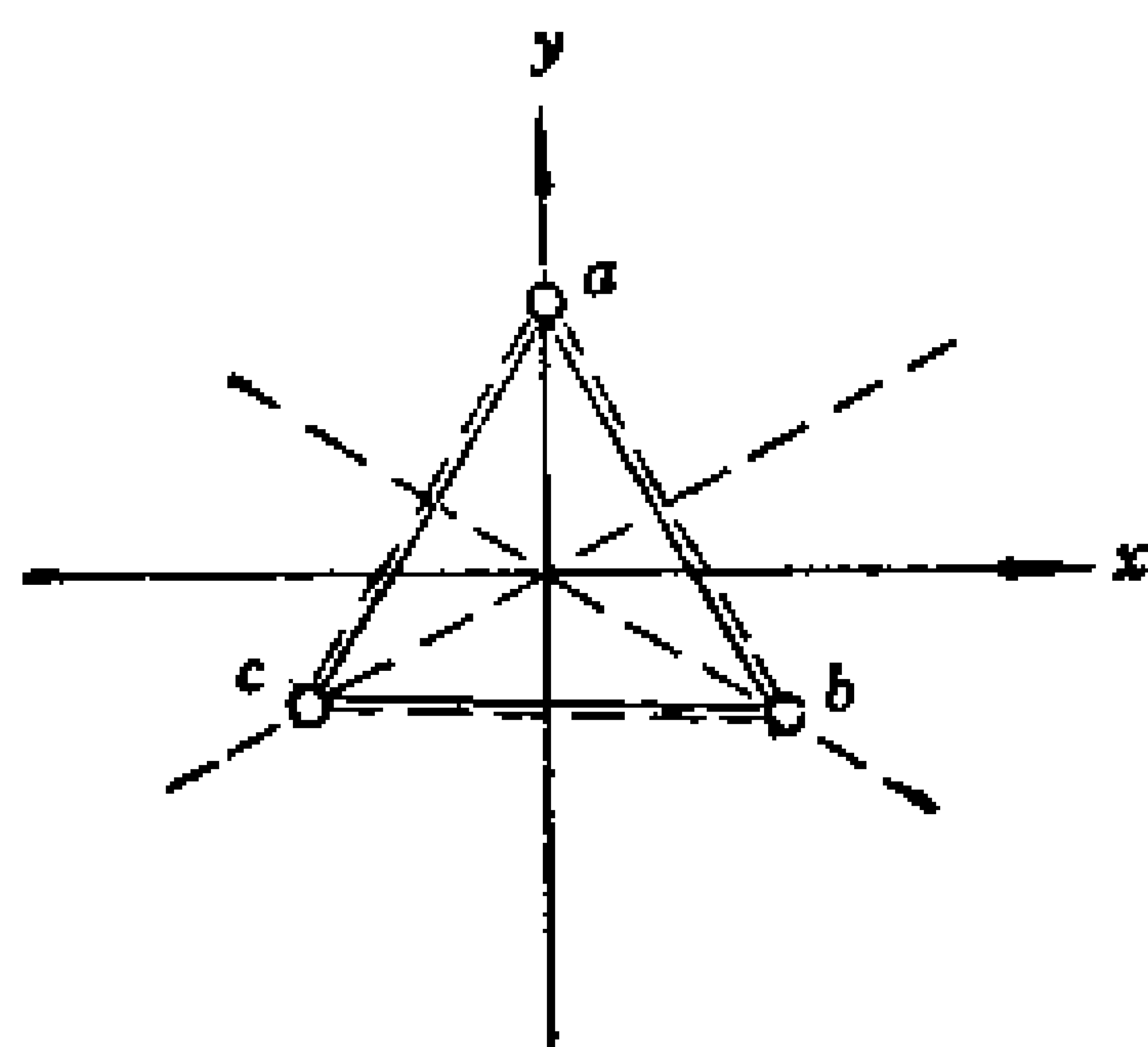


图 5-10 环丙烯基分子的对称性

$$\psi=\phi_a+\phi_b+\phi_c$$

考察三个碳原子对 C_{3v} 群的三类对称操作的可约表示特征标

$\boldsymbol{E}$：三个碳原子全不动，$\chi(E)=3$

$\boldsymbol{C_3}$：三个碳原子全动，$\chi(C_3)=0$

$\boldsymbol{\sigma}$：两个碳原子动，一个不动，$\chi(\sigma)=1$

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ	3	0	1

按 n_i 公式约化这个可约表示

$$n_{A_1}=\frac{1}{6}(1\times1\times3+2\times1\times0+3\times1\times1)=1$$

$$n_{A_2}=\frac{1}{6}(1\times1\times3+2\times1\times0+3\times(-1)\times1)=0$$

$$n_E=\frac{1}{6}(1\times2\times3+2\times(-1)\times0+3\times0\times1)=1$$

$$\Gamma=A_1+E$$

$$\begin{aligned}\psi_1(A_1)&=1\times(E)\phi_a+1\times(C_3^1)\phi_a+1\times(C_3^2)\phi_a+1\times(\sigma_a)\phi_a\\&\quad+1\times(\sigma_b)\phi_a+1\times(\sigma_c)\phi_a\\&=2\phi_a+2\phi_b+2\phi_c\end{aligned}$$

归一化后得

$$\psi_1(A_1)=\sqrt{\frac{1}{3}}\,(\phi_a+\phi_b+\phi_c)$$

由于$\psi(E)$为双重简并，所以分别以ϕ_a和ϕ_b为基计算

以ϕ_a为基：$\psi_2(E)=2\cdot(E)\phi_a-(C_3^1)\phi_a-(C_3^2)\phi_a$

$$=2\phi_a-\phi_b-\phi_c$$

以ϕ_b为基：$\psi_3'(E)=2(E)\phi_b-(C_3^1)\phi_b-(C_3^2)\phi_b$

$$=2\phi_b-\phi_c-\phi_a$$

因为ψ_2和ψ_3'不正交，令$\psi_2=\psi_2, \psi_3=\psi_2+C\psi_3'$

$$\int\psi_2\psi_3\mathrm{d}\tau=\int\psi_2^2\mathrm{d}\tau+C\int\psi_2\psi_3'\mathrm{d}\tau=0, C=2$$

归一化后得

$$\psi_2(E)=\sqrt{\frac{1}{6}}\,(2\phi_a-\phi_b-\phi_c)$$

$$\psi_3(E)=\sqrt{\frac{1}{2}}\,(\phi_b-\phi_c)$$

习　题　五

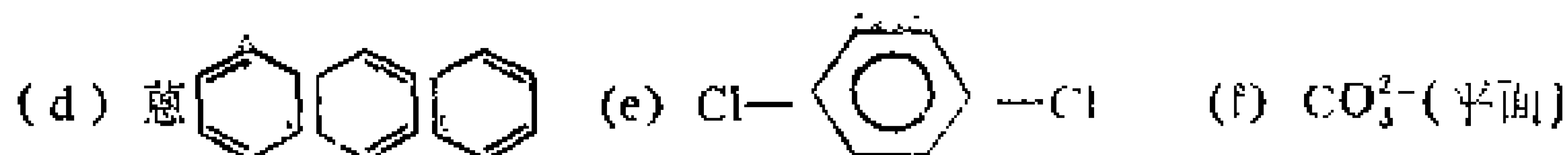
1. 试证明某图形若具有C_2旋转轴和与它垂直的σ_h镜面，则必定存在对称中心i，并在C_2轴和σ_h面的交点。
2. HCN和CS_2分子都是直线型分子，试写出这两个分子的所有独立的对称元素。
3. 写出H_3CCl分子中所有独立的对称元素。
4. 写出σ_{xz}和通过原点并与x轴重合的C_2轴的对称操作C_2^1的表示矩阵。
5. 用对称操作的表示矩阵证明：

   (a) $C_2(z)\sigma_{xy}=i$

   (b) $C_2(x)C_2(y)=C_2(z)$

   (c) $\sigma_{yz}\sigma_{xz}=C_2(z)$
6. 写出ClHC=CHCl(反式)分子全部对称操作及其乘法表。
7. 写出下列分子所属的点群(用熊夫利符号表示)：

   (a) O_2　　(b) CO　　(c) 顺式丁二烯衍生物


(d) 蒽 (e) Cl—⟨◯⟩—Cl (f) CO_3^{2-}(平面)

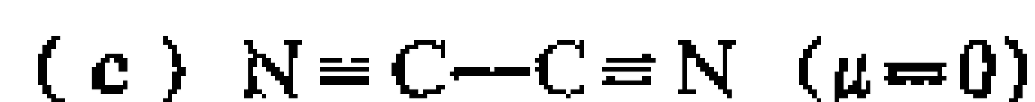

(g) C_2H_6(交叉式) (h) C_2H_6(重叠式)

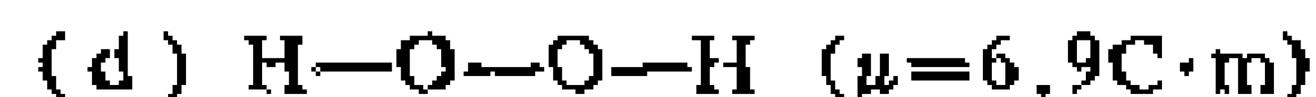
8. SF_5Cl 分子的形状与 SF_6 相似，试指出它的点群。

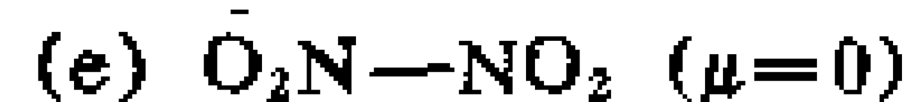
9. 由下列分子的偶极矩数据，推测分子立体构型及其点群：


(a) C_3O_2 ($\mu=0$)


(b) SO_2 ($\mu=5.40C\cdot m$)


(c) N≡C—C≡N ($\mu=0$)


(d) H—O—O—H ($\mu=6.9C\cdot m$)


(e) $O_2N—NO_2$ ($\mu=0$)


(f) $H_2N—NH_2$ ($\mu=6.14C\cdot m$)

10. 已知连接苯环上 C—Cl 键矩 5.17C·m，C—CH_3 键矩为1.34C·m，试推算邻位、间位和对位的 $C_6H_4ClCH_3$ 的偶极矩，并与实验值 4.51，5.94，6.34C·m 比较。

11. 水分子的偶极矩为 6.18C·m，而 F_2O 只有 0.9C·m，它们的键角值很相近，试说明 F_2O 分子的偶极矩比水分子小得多的原因。

12. 试求 C_{3v} 群的以函数 xz，yz 为基的两维表示的表示矩阵。并说明是否是不可约表示，若不是，请约化。

13. 用 C_{2v} 群的元进行相似变换，证明四个对称操作分四类。

14. 用 C_{3v} 群的元进行相似变换，证明六个对称操作分三类。

15. 试求出平面三角形分子，由三个垂直平面的 p 轨道组成的对称性匹配群轨道。

16. 试求出环丁二烯分子大 π 键的离域 π 轨道(用群论方法)。

第六章　结构分析方法简介

结构分析与化学分析不同。结构分析主要是用近代实验技术，特别是各种物理方法去研究化合物的组成和结构，了解原子、分子、晶体等物质中基本微粒之间的相互作用——键型，以及它们在空间的排列和配置方式——构型。实际上结构分析方法主要是通

表 6-1　电磁辐射的性质和应用

能量		波数 $\bar{\nu}$	波长 λ	频率 ν			
千焦·摩尔$^{-1}$	电子伏	厘米$^{-1}$	厘米	赫兹	辐射类型	光谱类型	量子跃迁类型
3.9×10^{8}	4.1×10^{6}	3.3×10^{10}	3×10^{-11}	10^{21}	γ射线	莫斯鲍尔谱	核
3.9×10^{6}	4.1×10^{4}	3.3×10^{8}	3×10^{-9}	10^{19}	X射线	X射线谱	电子(内层)
3.9×10^{4}	4.1×10^{2}	3.3×10^{6}	3×10^{-7}	10^{17}			
3.9×10^{2}	4.1×10^{0}	3.3×10^{4}	3×10^{-5}	10^{15}	紫外 可见	真空紫外光谱 紫外光谱 可见光谱	电子(外层)
3.9×10^{0}	4.1×10^{-2}	3.3×10^{2}	3×10^{-3}	10^{13}	红外	红外光谱 拉曼光谱	分子振动
3.9×10^{-2}	4.1×10^{-4}	3.3×10^{0}	3×10^{-1}	10^{11}	微波	微波谱	分子转动
3.9×10^{-4}	4.1×10^{-6}	3.3×10^{-2}	3×10^{1}	10^{9}		顺磁共振	磁诱导自旋态
3.9×10^{-6}	4.1×10^{-8}	3.3×10^{-4}	3×10^{3}	10^{7}	射频	核磁共振	

过各种波长的电磁波与被研究物质的相互作用而引起物质某个物理量的变化进行的。

物质内部存在着多种形式的微观运动，每一种微观运动都有许多种可能的状态，不同的状态具有不同的能量。当物质与电磁辐射作用时，物质内部的微观状态发生变化，产生量子跃迁。物质内部的电子轨道能级发生跃迁可称为电子光谱；分子的振动和转动能级发生跃迁，则可称为分子光谱(振动光谱和转动光谱)；原子核或者电子自旋能级的跃迁则为核磁共振或者电子自旋(顺磁)共振，等等。若从电磁辐射的类型分：电子光谱吸收的电磁辐射在紫外光谱区，所以称为紫外光谱；分子的振动光谱即为红外光谱，分子的转动光谱就是远红外光谱，核磁共振能量在射频区，所以又称为射频谱，等等。由表 6-1 可详细了解各种波谱与物质内部微观运动的关系。

本章以分子光谱和核磁共振为例，简单介绍结构分析方法。X 射线衍射原理将在第七章中介绍。

6.1 分子光谱原理

6.1.1 分子内部的运动和分子光谱

分子光谱和分子内部的运动密切相关。它既包括分子中电子的运动，也包括各原子核的运动。一般所指的分子光谱，所涉及的分子运动主要方式为分子的转动、分子中原子间的振动，分子中电子的跃迁运动等。核自旋和电子自旋在分子光谱中不考虑。分子的平动能级间隔大约为 10^{-18}eV，在分子光谱中反映不出来，因此将分子平动能看作是连续变化的。

孤立分子的状态包括电子运动状态 ψ_e，原子核间振动状态(键的振动) ψ_v 和分子整体的转动状态 ψ_r，各种运动状态对应的能量为 E_e、E_v和 E_r。由于这三种量子化的运动是相互独立的，所以分子总的状态 $\psi=\psi_e\psi_v\psi_r$，能量为 $E=E_e+E_v+E_r$。

分子的转动是绕其质量中心进行的，转动能级的间隔较小，相

邻两能级差ΔE_r数值约为$10^{-4}\sim0.05$eV，对应吸收峰波数$\tilde{\nu}$为$1\sim400\text{cm}^{-1}$，波长λ为$1\sim0.0025$cm。当分子由一种转动状态跃迁至另一种转动状态时，就要吸收或发射和上述波长相应的光，这种光的波长处在远红外或微波区，所以分子转动光谱就是远红外光谱或是微波谱。用高分辨率光谱仪，可观察到和各转动能级差相应的一条条光谱线。

分子中原子核在其平衡位置附近作小范围振动，分子可从一种振动状态跃迁至另一种振动状态，就会产生吸收或发射光谱。两相邻振动能级间隔ΔE_v约为$0.05\sim1$eV，相应吸收或发射光的波数$\tilde{\nu}$为$400\sim10^4\text{cm}^{-1}$，波长$\lambda$为$25\sim1\mu\text{m}$。振动能级差比转动能级差大，所以当振动能级发生变化时，必然伴随着若干个转动能级的变化，用高分辨率光谱仪时，对一些气态分子(分子转动是自由的)可观察到一条条转动谱线组成的一个振动谱带。用低分辨率光谱仪，或对液体、固体物质测定时，只能观察到一定宽度的谱带。振动光谱是带状光谱，其吸收或发射光的波长在红外区，称为红外光谱。

分子中电子从一个分子轨道跃迁至另一个分子轨道时，能级差ΔE_e约为$1\sim20$eV，相应波数$\tilde{\nu}$为$10^4\sim10^5\text{cm}^{-1}$，相应波长$\lambda$为$1000\sim100$nm，处在紫外可见区，称为紫外可见光谱。由于电子跃迁能级差比振动能级差大得多，所以当电子轨道运动能级变化时，必然伴随着多个振动能级的变化，每个振动能级的变化又将导致多个转动能级的变化，因此，紫外可见光谱是电子—振动—转动光谱。

研究分子光谱主要用吸收光谱法。将一定光源发出的光通过样品后，用热电偶或热敏电阻探测器将各波长的光的透光率T($T=I/I_0$)或吸光度A($A=-\log T$)记录下来，就得到相应的分子光谱。

在分子光谱中，并不是任意两个能级间都能发生跃迁，产生谱线的，它们必须满足一定的条件，这种条件就称为光谱的选律。分子光谱的选律分为整体选律和具体选律。整体选律指出：只有伴

随偶极矩变化的运动才有相应光谱出现。如同核双原子分子的振动和转动，其偶极矩始终为零，它没有转动和振动光谱，但当它的电子发生跃迁时，分子中电荷分布变化，使偶极矩产生变化，所以可以有电子光谱，并伴随振动、转动跃迁的发生。极性双原子分子就有各种光谱。又如多原子分子中，有的振动产生吸收峰，有的不产生，CO_2 的对称伸缩过程中，偶极矩为零，是红外非活性的，而它的弯曲振动和不对称伸缩振动中，偶极矩发生变化，就有振动光谱。光谱活性也可利用第五章中群论的方法得出。

6.1.2 双原子分子的转动光谱

若近似认为转动中，原子核间距不变，原子的质量集中在原子核上，这就是刚性转子模型。

质量为 m_1 的原子离分子质量中心的距离为 r_1，质量为 m_2 的原子距质心的距离为 r_2，分子绕其质心转动，可以得到

$$m_1r_1=m_2r_2$$

$$r_1+r_2=r$$

$$r_1=[m_2/(m_1+m_2)]r, r_2=[m_1/(m_1+m_2)]r$$

转动惯量为

$$I=m_1r_1^2+m_2r_2^2=[m_1m_2/(m_1+m_2)]r^2=\mu r^2 \tag{6-1}$$

其中 μ 为折合质量。在用了折合质量后可见，刚性转子相当于一个质量为 μ 的质点，绕一个距离为 r 的固定点转动，这就将一个双体转动变化成一个单体转动，有利于解方程。

刚性转子的转动是自由的，即势能为零，体系的能量等于动能

$$E=T=M^2/2I$$

相应的哈密顿算符

$$\hat{H}=(1/2I)\hat{M}^2 \tag{6-2}$$

刚性转子薛定锷方程为

$$(1/2I)\hat{M}^2\psi_r=E_r\psi_r \tag{6-3}$$

根据角动量平方算符的意义及其本征值(参看 2.2 节)，可得

$$M^2=J(J+1)\hbar^2, \qquad J=0,1,2\cdots \tag{6-4}$$

$$E_r=J(J+1)\hbar^2/2I \tag{6-5}$$

J 称为转动量子数。分子转动角动量和能量都是量子化的。

分子转动光谱的具体选律为

$$\Delta J=\pm 1 \tag{6-6}$$

只有相邻两能级间才能发生跃迁，对于量子数为 J 的状态跃迁至 $J+1$ 的状态，相应的吸收光波数为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}&=\Delta E/hc=[E(J+1)-E(J)]/hc\\&=(h/8\pi^2Ic)[(J+2)(J+1)-(J+1)]\\&=2\times(h/8\pi^2Ic)(J+1)\\&=2B(J+1)\end{aligned} \tag{6-7}$$

式中 $B=h/8\pi^2Ic$ 称为转动常数，是分子的特性常数。同样方法讨论由量子数为 $J+1$ 的状态跃迁至 $J+2$ 的状态，相应吸收光波数为 $\tilde{\nu}=2B(J+2)$。因此，相邻两条谱线的间距应为

$$\Delta\tilde{\nu}=2B(J+2)-2B(J+1)=2B \tag{6-8}$$

刚性转子的转动光谱为一系列间距为 $2B$ 的光谱线组成。

样品的分子数很大，在一定温度下，各能级上分布的分子数服从玻尔兹曼分布定律，相邻两能级上分子数之比为

$$n_{J+1}/n_J=\exp[-(E_{J+1}-E_J)/kT] \tag{6-9}$$

在室温(300K)条件下，若分子折合质量约 10^{-28}kg，原子核间距约 10^{-7}cm，相邻两能级上的分子数之比接近于 1(0.996)。这说明分子出现在各能级上的概率很相近，刚性转子转动光谱是由一系列间距为 $2B$，强度基本相等的光谱线构成的。

实际的双原子分子，在转动能量较低时，可近似地用刚性转子模型求得双原子分子的平衡键长 r_e。

例 1　$H^{35}Cl$ 的远红外光谱线 $\tilde{\nu}$ 分别为 21.18，42.38，63.54，84.72，105.91cm^{-1}，试求其转动惯量和核间距 r_e。

由第一条谱线波数可知，$\Delta\tilde{\nu}=21.18\text{cm}^{-1}$，$B=10.59\text{cm}^{-1}$

$$I=h/8\pi^2CB=2.643\times10^{-40}\text{g}\cdot\text{cm}^2$$

$$\mu=1.62668\times10^{-24}\text{g}$$

$$r_e=(I/\mu)^{1/2}=127.5\text{pm}$$

对于转动能量较高时，由于转动加剧而产生的离心力，使分子键长(两原子间距)增加，转动惯量增大，B 值增大。$\Delta\tilde{\nu}$ 减小，即谱线间距随转动能级的升高而逐渐减小。并且由前面对 n_{J+1}/n_J 值的讨论可见，各谱线强度也是随能级的升高略有下降的。

例 2　在 HCl 分子中，由于同位素的存在，有一部分 DCl 分子，它们的原子核间距相同，但是折合质量 μ 不同，以致它们的惯量 I 和转动常数 B 不同，所以在光谱谱线的主线旁有一较弱线(强度由同位素丰度决定)伴生，弱线与主线波数差 $\Delta\tilde{\nu}'$，可由以下方法计算

$$\tilde{\nu}_1=2B_1(J+1)=(h/8\pi^2cI_1)(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_2=2B_2(J+1)=(h/8\pi^2cI_2)(J+1)$$

$$\Delta\tilde{\nu}'=\tilde{\nu}_1-\tilde{\nu}_2=(h/8\pi^2c)(J+1)(1/I_1-1/I_2)$$

$$=\tilde{\nu}_1(1-I_1/I_2)=\tilde{\nu}_1(1-\mu_1/\mu_2)$$

$$=2B_1(J+1)(1-\mu_1/\mu_2)$$

根据两线波数比值，可用远红外光谱测得同位素质量

$$\tilde{\nu}_1/\tilde{\nu}_2=\mu_2/\mu_1$$

6.1.3　双原子分子的振动光谱

先用一个简谐振子模型，近似处理双原子分子的纯振动情况，然后进一步讨论实际的振动光谱。

(1) 简谐振子模型(一维)

有一个质量为 m_1 的原子，一个质量为 m_2 的原子，两核在分子的平衡核间距 r_e 附近作微小振动，两核间距实际为 r，第一个核离质量中心为 r_1，第二个核离质量中心为 r_2，所以 $r_1+r_2=r$，并且 $r-r_e=q$，体系的势能满足虎克定理

$$V=kq^2/2 \tag{6-10}$$

k 为弹力常数或称力常数。它标志着化学键的强弱。其中 q 为一维方向的位移。一维简谐振子的哈密顿算符及薛定锷方程建立可参阅 1.3.3 节，方程及其解的结果如下

$$[(-\hbar^2/2\mu)\mathrm{d}^2/\mathrm{d}q^2+kq^2/2]\psi_v(q)=E_v\psi_v(q) \qquad (6\text{-}11)$$

该方程解得的波函数是一个厄米特多项式 H_v 决定的函数

$$\psi_v=(\alpha/\pi)^{1/4}(2^v\times v!)^{-1/2}\exp(-\alpha q^2/2)\cdot H_v \qquad (6\text{-}12)$$

$$H_v=(-1)^v\exp(q^2)\cdot \mathrm{d}^v\exp(-q)^2/\mathrm{d}q^v \qquad (6\text{-}13)$$

其中 $\alpha=4\pi^2\mu\nu_e/h$，$v=0,1,2,\cdots$，为振动量子数。相应解得能量

$$E_v=(v+1/2)h\nu_e \qquad (6\text{-}14)$$

振动能量是量子化的。零点能为$h\nu_e/2$，说明即使处在绝对零度时的基态上，其能量也不为零。

列出振动能级较低的几个波函数和能量

$$\psi_0=(\alpha/\pi)^{1/4}\exp(-\alpha q^2/2),E_0=h\nu_e/2$$

$$\psi_1=(\alpha/\pi)^{1/4}\cdot 2^{1/2}\exp(-\alpha q^2/2),E_1=3h\nu_e/2$$

……　　　　……

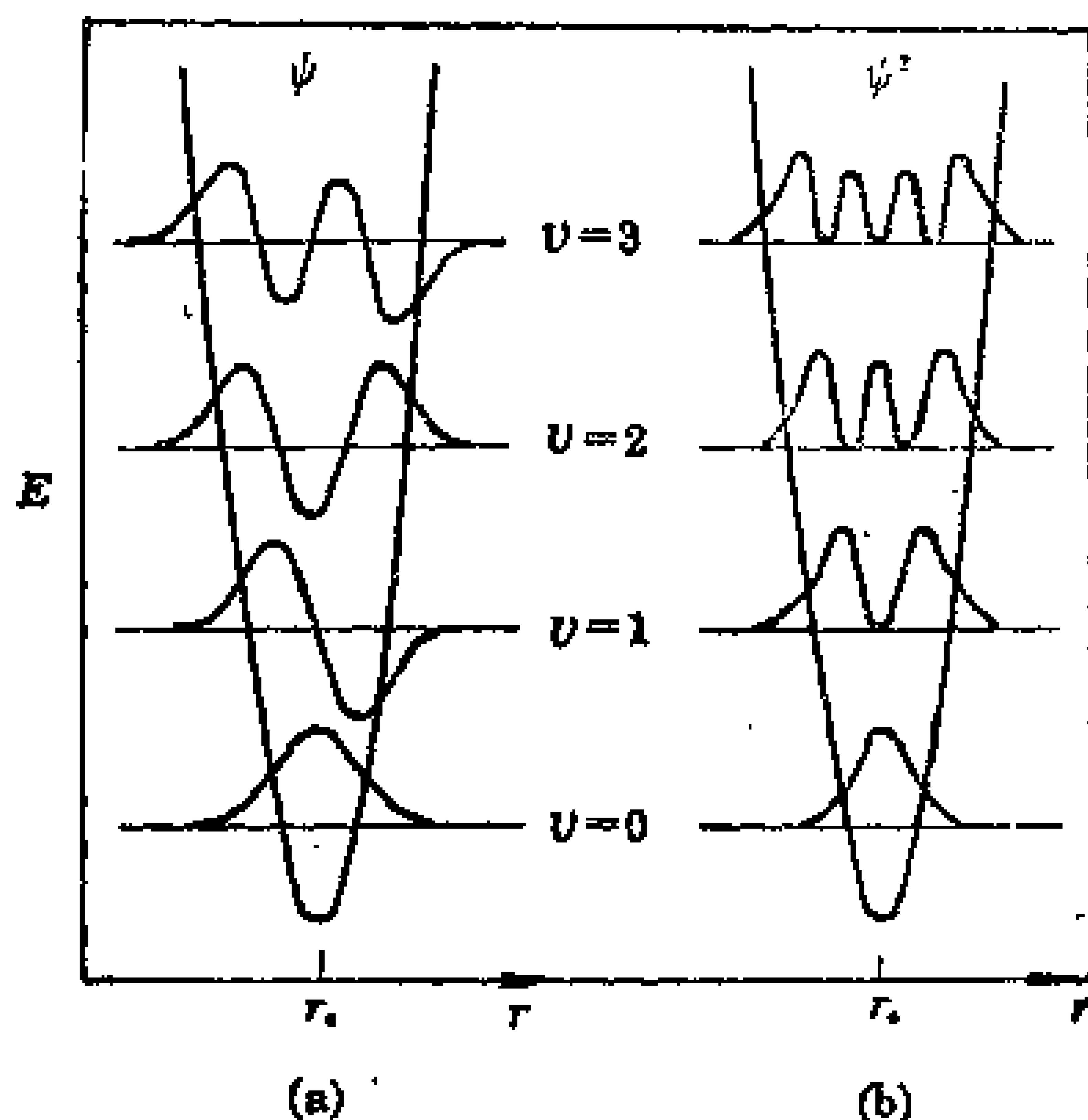


图 6-1　简谐振子的ψ-r图(a)和ψ^2-r图(b)

用图 6-1 表示出 $v=0,1,2,3$ 的 ψ_v 和 ψ_v^2 分布形状，水平线段表示振动能级的高低，其能级是等间隔的，间隔 $\Delta E=h\nu_e$。

在用量子力学方法讨论一维简谐振子的选律时，得知其整体选律要求分子的偶极矩 μ 不为零，才能有振子跃迁。若将其偶极矩

展开为 q 的幂级数形式，并略去其二次项以上各项（包括二次项），得到 $\mu=\mu_0+\mu_1 q$，μ_0、μ_1…为常数，进而可得双原子分子一维简谐振子模型的具体选律为

$$\Delta v=\pm 1 \tag{6-15}$$

由振动状态 ψ_v 跃迁至 ψ_{v+1} 时，产生的吸收光波数为

$$\tilde{\nu}=\Delta E/hc=\nu_e/c=\tilde{\nu}_e \tag{6-16}$$

光谱只有一条谱线，波数为 $\tilde{\nu}_e$，其数值与简谐振子经典振动波数值相同，称经典振动波数

$$\tilde{\nu}_e=(1/2\pi c)(k/\mu)^{1/2} \tag{6-17}$$

（2）非谐振子模型

实际的双原子分子的振动不完全是谐性的，随着振动能量的加剧，振动势能不服从虎克定理（作用在弹簧上的力的增加，弹簧已不能完全回到起始状态，甚至可以断裂），甚至会分离成两个孤立的原子。简谐振子和实际分子的势能曲线如图 6-2 所示。对势能的常用校正方法是用 *Morse* 势能函数

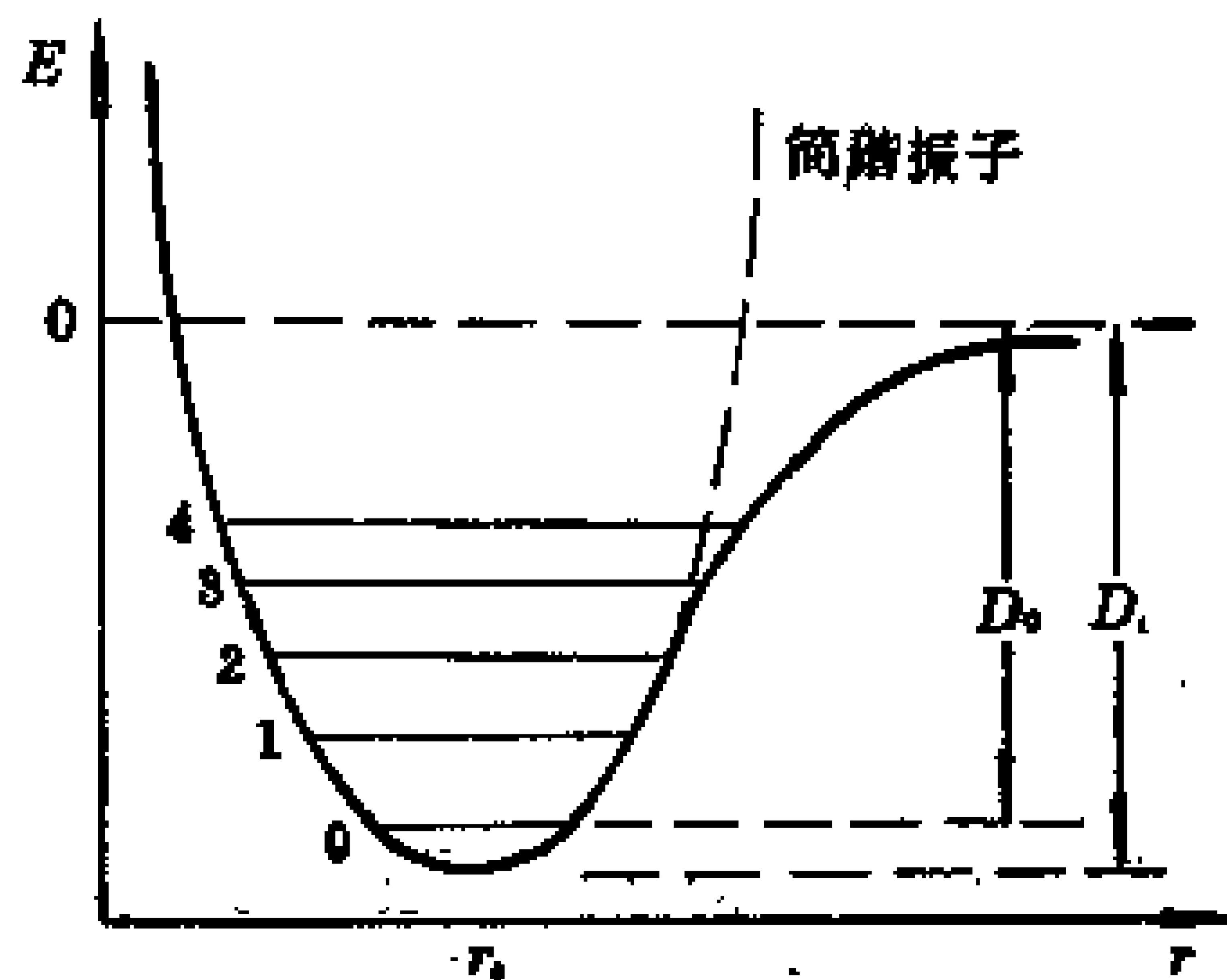


图 6-2 双原子分子的简谐振子势能曲线（虚线）与实际势能曲线（实线）

$$V=D_e\{1-\exp[-\beta(r-r_e)]\}^2 \tag{6-18}$$

代替谐振子势能函数。因为 $r-r_e$ 很小，势能 V 可在 r_e 点展开

$$V(r)=V(r_e)+(\mathrm{d}V/\mathrm{d}r)(r-r_e)+(1/2!)(\mathrm{d}^2V/\mathrm{d}r^2)(r-r_e)^2 +(1/3!)(\mathrm{d}^3V/\mathrm{d}r^3)(r-r_e)^3+\cdots \tag{6-19}$$

因为在 r_e 处 V 最小，令 $V(r_e)=0, dV/dr=0$，略去$(r-r_e)^4$等高次项，得势能函数

$$V=k(r-r_e)^2/2+k'(r-r_e)^3 \tag{6-20}$$

$k'=(1/6)(d^3V/dr^3)$，将此势能函数代入薛定谔方程，可解得分子的振动能为

$$E_v=(v+1/2)h\nu_e-(v+1/2)^2 xh\nu_e \tag{6-21}$$

x 为非谐性常数，可由实验求得。

振动光谱的选律为：整体选律要求振动中有偶极矩的变化。具体选律根据前面的方法将偶极矩展开成 q 的级数形式 $\mu=\mu_0+\mu_1 q+\mu\ q^2+\mu_3 q^3+\cdots$，可通过量子力学推导得到

$$\Delta v=\pm1, \pm2, \pm3, \cdots。 \tag{6-22}$$

考察室温附近(300K)各振动能级上的分子数分布，服从玻尔兹曼分布

$$n_{v+1}/n_v=\exp(-\Delta E_v/kT)=0.0096$$

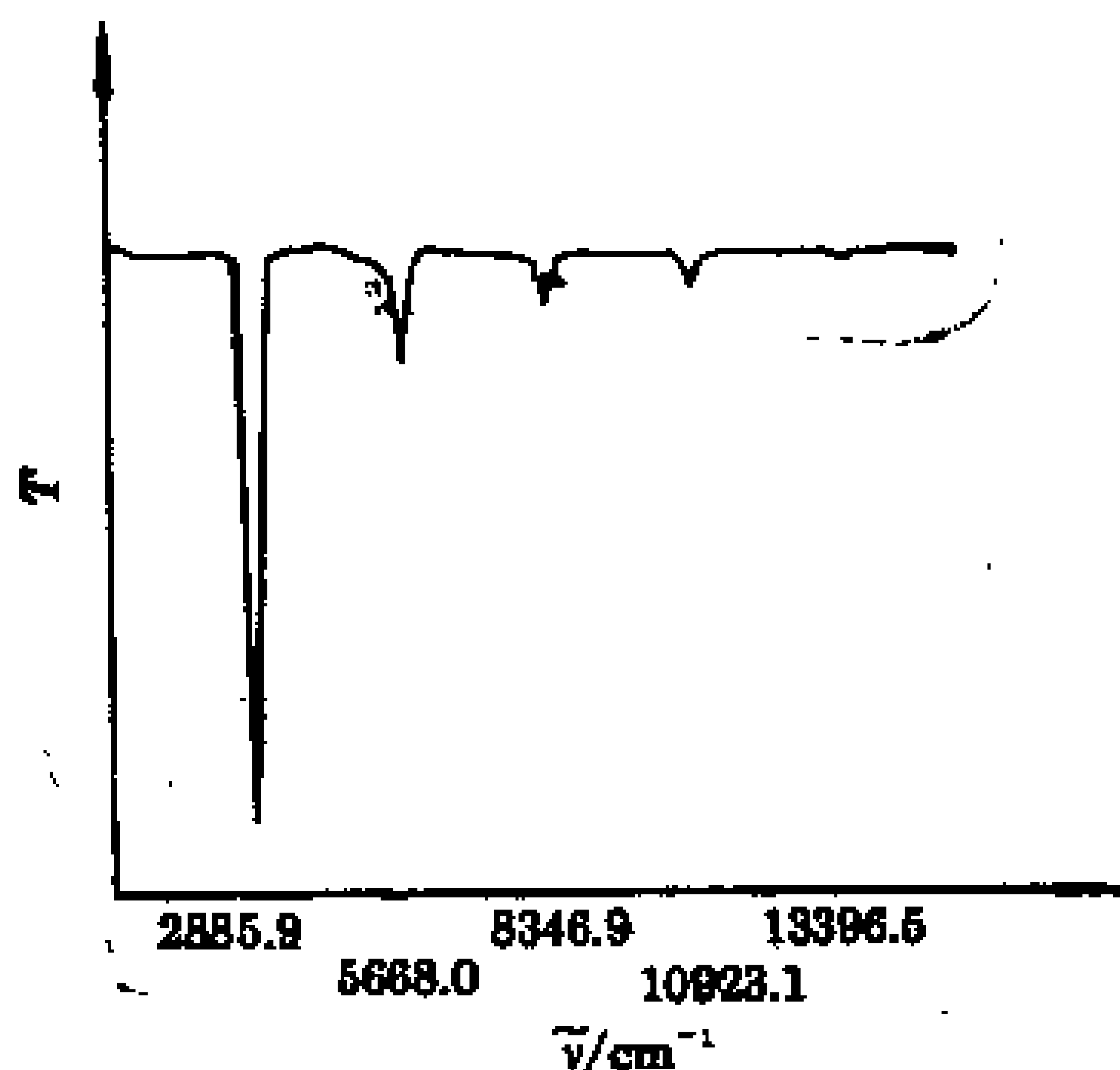


图 6-3 HCl的红外光谱

说明绝大多数分子处于振动基态 $v=0$。因此，吸收光谱主要是由 $v=0$ 的振动状态跃迁至 $v=v$ 的状态所对应的吸收峰组成，其中 $v=0\rightarrow v=1$ 的称为基本谱带，强度最大；其它的称泛音带，随 v 的增加，强度衰减很快。图 6-3 为 HCl的红外光谱图，从图中可见各

谱带的强度相对值。

$$\tilde{\nu}=(E_v-E_0)/hc=[(v+1/2)-(v+1/2)^2x-(1/2-x/4)]\tilde{\nu}_e$$
$$=[1-(v+1)x]v\tilde{\nu}_e \qquad (6\text{-}23)$$

当 $v=1,2,3,4$ 时,吸收光谱波数 $\tilde{\nu}$ 为

$0\to1,\tilde{\nu}_1=\tilde{\nu}_e(1-2x)$	基本谱带
$0\to2,\ \tilde{\nu}_2=2\tilde{\nu}_e(1-3x)$	第一泛音带
$0\to3,\ \tilde{\nu}_3=3\tilde{\nu}_e(1-4x)$	第二泛音带
$0\to4,\tilde{\nu}_4=4\tilde{\nu}_e(1-5x)$	第三泛音带

用光谱中测得的各 $\tilde{\nu}$ 值,可求出常数 $\tilde{\nu}_e$ 和非谐性常数 x。例如HCl光谱中得 $\tilde{\nu}_1=2885.9\text{cm}^{-1}$,$\tilde{\nu}_2=5668.0\text{cm}^{-1}$(一维谐振子 $\tilde{\nu}_1=2\tilde{\nu}_2=3\tilde{\nu}_3\cdots$),代入上式可得 $\tilde{\nu}_e=2989.7\text{cm}^{-1}$, $x=0.0174$。由于 $k=4\pi^2c^2\tilde{\nu}_e^2\mu$, 可求出 HCl键的力常数 $k=516.3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。一些分子基态的数据列于表 6-2 中。

表 6-2 若干分子基态时的数据*

分子	$\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$	x	$k/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	r_e/pm
HF	4138.5	0.0218	965.7	91.7
HCl	2989.7	0.0174	516.3	127.4
HBr	2649.7	0.0171	411.5	141.4
HI	2309.5	0.0172	313.8	160.9
CO	2169.7	0.0061	1902	113.0
NO	1904.0	0.0073	1595	115.1

*双原子分子光谱数据可查阅: K. P. Huber and G. Herzberg. 'Molecular Spectra and Molecular Structure IV", Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York (1979).

在图 6-2 中 D_0为分子的离解能,D_e为对应最高振动能级的能量 E_{v_m},D_0 则为 E_1,它们之差就是基态振动能(零点能)$h\nu_e/2$。

$$E_{v_m}=(v_m+1/2)h\nu_e-(v_m+1/2)^2xh\nu_e$$
$$E_{v_{m-1}}=(v_{m-1}+1/2)h\nu_e-(v_{m-1}+1/2)^2xh\nu_e$$
$$=(v_m-1/2)h\nu_e-(v_m-1/2)^2xh\nu_e$$

在最高能级附近,能级间隔已很小,近似于连续光谱,因此存在E_{v_m}

$\approx E_{v_{m-1}}$，可得

$$h\nu_e - 2v_m x h\nu_e = 0$$

$$v_m = 1/2x$$

$$E_{v_m} = (1/2x + 1/2)h\nu_e - (1/2x + 1/2)^2 x h\nu_e = h\nu_e/4x - xh\nu_e/4$$

因为 x 是很小的值，所以可忽略第二项，得

$$E_{v_m} = h\nu_e/4x = D_e$$

$$D_0 = D_e - h\nu_e/2 = h\nu_e/4x - h\nu_e/2$$

将 HCl 分子的 ν_e 和 x 值代入上式，可得 $D_0 = 8.24 \times 10^{-19}$J，每摩尔 HCl 分子的离解能 $ND_0 = 6.02 \times 10^{23} \times 8.24 \times 10^{-19} = 4.96 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$。

（3）双原子分子的振动——转动光谱

用高分辨率的红外光谱仪观察双原子分子的振动光谱时，发现每个吸收带都是由许多谱线组成的。例如 HCl 基本谱带（$\tilde{\nu} = 2885.9\text{cm}^{-1}$）的精细结构如图 6-4 所示。这是因为振动能级的变化必然伴随着多个转动能级改变所引起的。

考虑到振动能级的变化伴随着转动能级的改变，所以振-转能级应为

$$E_{v+J} = E_v + E_J = (v + 1/2)h\nu_e - (v + 1/2)^2 x h\nu_e + BchJ(J+1)$$

对于基本谱带（$v=0$ 的状态跃迁到 $v=1$ 的状态），转动由 $J=J$ 的状态跃迁到 $J=J'$ 的状态

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_e - 2x\tilde{\nu}_e + B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_e(1-2x) + B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_1 + B[J'(J'+1) - J(J+1)] \end{aligned} \qquad (6\text{-}24)$$

对于绝大多数极性双原子分子，振-转光谱的具体选律为

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \Delta J = \pm 1, 0 \qquad (6\text{-}25)$$

基本谱带 $\Delta v = \pm 1$，$J' - J = \pm 1$。当 $\Delta J = +1$ 时，出现的一组谱线称为 R 支谱线，在 $\tilde{\nu}_1$ 的右边（用 λ 表示应在左边），当 $\Delta J = -1$ 时，出现的一组谱线称为 P 支谱线，在 $\tilde{\nu}_1$ 的左边。有些分子可以存在 $\Delta J = 0$ 的情况，称为 Q 支谱线，图中 Q 支谱线不出现。图中每个转动峰分裂成两个相邻的峰，这是由于 HCl 中有 25% 的 $H^{37}Cl$ 同位

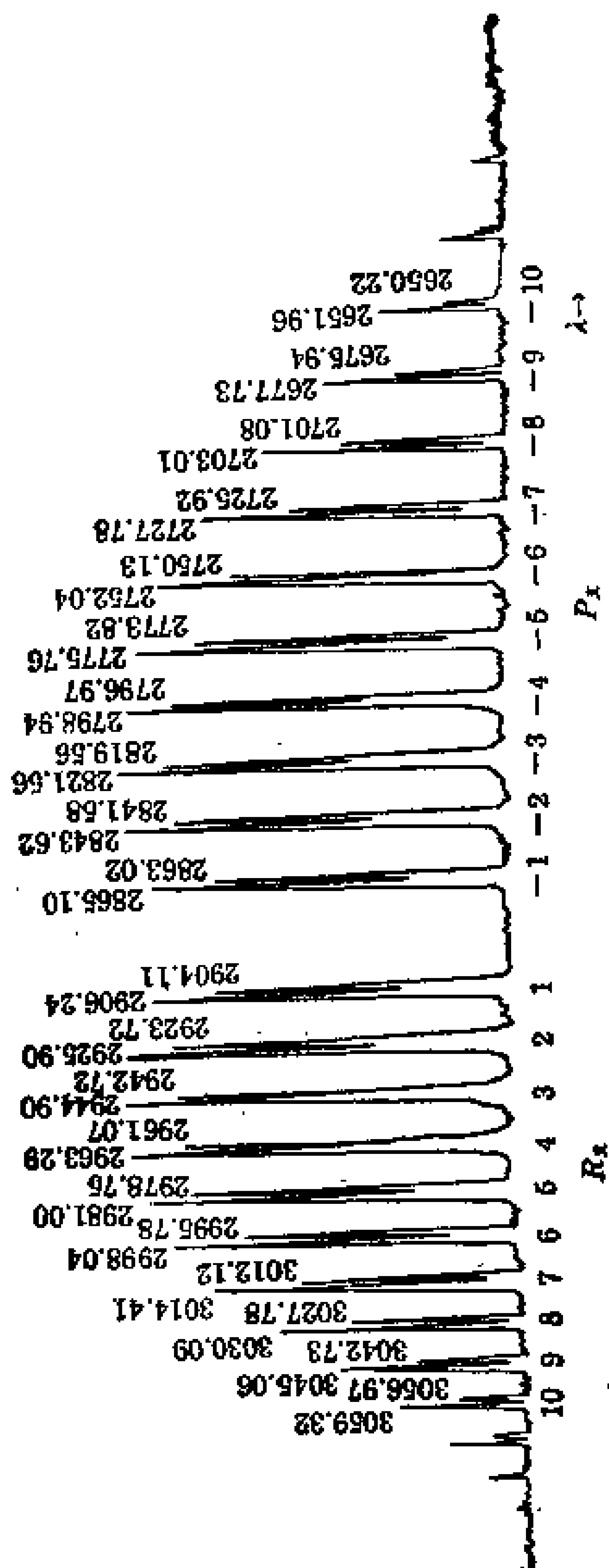


图 6-4 HCl分子基本谱带的精细结构

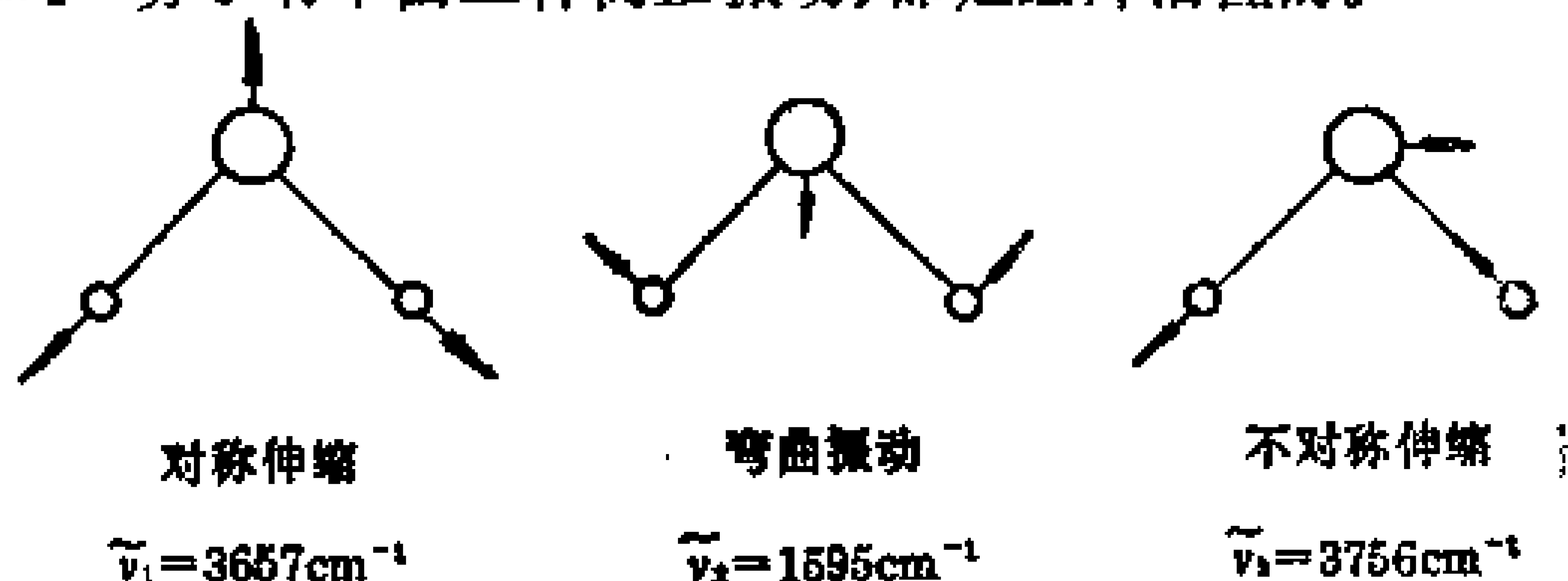
素存在的结果。

6.1.4 多原子分子的振动光谱

一个由 n 个原子组成的分子，其自由度为 $3n$，除去 3 个平动（非量子化的），3 个转动（线性分子为 2 个）外，有 $3n-6$ 个振动自由度（线性分子为 $3n-5$ 个振动自由度）。每个振动自由度都对应一种基本振动方式。当分子按这种方式振动时，所有的原子都同位相，且有相同的频率，这种振动称为简正振动。简正振动有两大类：第一类是键长变化而键角不变的振动，称为伸缩振动；第二类是键长不变而键角改变的振动，称为弯曲振动。分子内的振动都可以表示成这些简正振动的叠加。简正振动方式是独立的，它们都可以用简谐振子的性质描述。每个红外活性的简正振动都有一个特征频率，反映在光谱上就可能出现一个吸收峰。

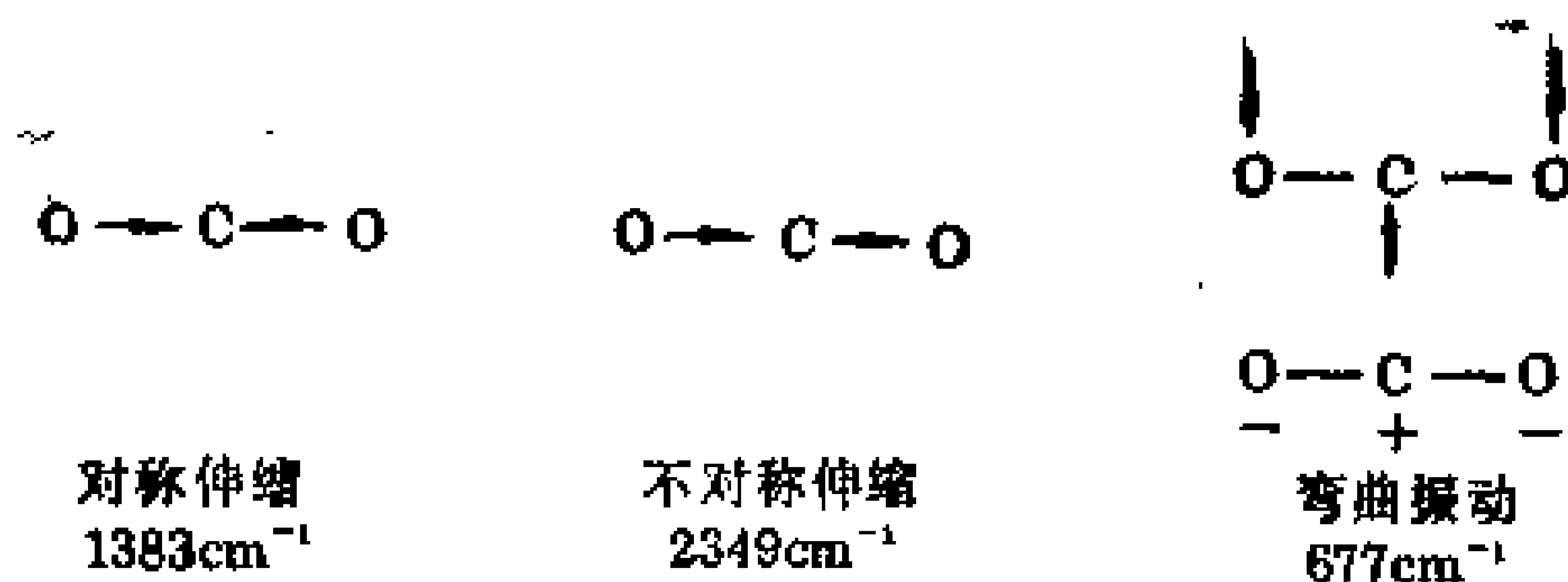
在各种化合物中，相同的化学键或官能团，具有很相近的共同频率，称为化学键或基团的特征振动频率。由化合物的特征振动频率，可以鉴定化合物中某化学键或基团的存在。由于同一化学键或基团，在不同化合物中，受到不同化学环境的影响，其特征振动频率会有所变化。当注意到分子光谱整体选律时，有些振动不改变分子的偶极矩，这些振动称非红外活性的，例如 CO_2分子的对称伸缩振动。振动中分子偶极矩变化愈大，其红外吸收带就愈强。

H_2O 分子有下面三种简正振动，都是红外活性的。



对称伸缩 $\tilde{\nu}_1=3657\text{cm}^{-1}$　　弯曲振动 $\tilde{\nu}_2=1595\text{cm}^{-1}$　　不对称伸缩 $\tilde{\nu}_3=3756\text{cm}^{-1}$

CO_2 分子有下面四种振动，其中对称伸缩是非红外活性的，其特征频率可由拉曼光谱测得。两种弯曲振动是简并的，只出现一个吸收峰。



除上述特征频率外，还出现倍频（从基态到第二、第三激发态的跃迁）、合频（两个不同频率之和）、差频（两个不同频率之差）。这些频率谱带的强度较弱。

红外光谱中，各波长区对应的化学键情况如下：

1) 3700～2500cm^{-1}为含氢化学键的伸缩振动　因为氢原子质量小，振动发生在高频区。没有氢键的O—H键振动频率在3600～3700cm^{-1}，氢键的存在可使振动频率下降300～1000cm^{-1}。N—H键振动频率在3300～3400cm^{-1}，C—H键振动在2850～3000cm^{-1}。

2) 2500～2000cm^{-1}为三重键振动区　三重键的力常数k大，因此在高频区。C≡C吸收频率在2050～2300cm^{-1}区，由于分子的对称性，吸收强度弱，甚至消失。C≡N键吸收频率在2200～2300cm^{-1}之间。

3) 2000～1600cm^{-1}为双键振动区　C═O键在1700cm^{-1}。C═C吸收在1650cm^{-1}。C═NH键也在此范围内。但C═S键只有1100cm^{-1}。

4) 1700～500cm^{-1}为单键的伸缩振动和弯曲振动区　在此范围内的吸收频率，很大程度地依赖于键的化学环境，称为指纹区。相似分子的结构略有改变也会在此区域内显示出差异。

6.1.5　拉曼(*Raman*)光谱

拉曼光谱又称联合散射光谱。拉曼光谱和吸收光谱不同，它是研究样品的散射光。当入射光子与样品分子发生碰撞时，光子改变运动方向，产生散射光。大部分散射光频率不变，即为弹性散

射，这是因为光子和分子间没有能量的传递。有少部分光子与分子碰撞时产生能量传递，散射光频率发生变化，称为非弹性散射，这就是拉曼光谱的研究对象。

碰撞前后光子能量的变化 $h\cdot\Delta v$，应该等于分子的两个振-转能级差ΔE。只要测得入射光和拉曼散射光的频率位移Δv，就可得到分子振-转能级的间隔。

拉曼光谱所用光源波长没有限制，一般用可见紫外光作光源，在垂直于入射光的方向上，观察散射光强度随波长的变化关系，非弹性散射峰的频率和弹性散射峰的频率(即入射光频率)之差，就是分子振-转能级间隔的直接反映。由于非弹性散射光很弱，大约只有入射光的百万分之一，因此拉曼光谱很难观察到。但随激光技术的发展，用激光作为光源，使得拉曼光谱具有更大的应用价值，它的灵敏度和分辨力大大提高。

拉曼光谱和分子红外光谱原理不同，光谱的选律也不同，只要分子在电场中能产生诱导偶极矩，就出现拉曼光谱活性。如 H_2、D_2 是同核双原子分子，分子偶极矩为零，没有红外吸收，但是它们存在诱导偶极矩，因此用拉曼光谱可测得 $\tilde{\nu}_e$值为 4400、3118cm^{-1}，力常数 k 为 574.9、577.0N·m^{-1}。拉曼光谱主要用于补充红外光谱，而且相当于把分子的振-转能级从红外区搬到紫外可见区来研究。

6.1.6 分子的电子光谱

分子中电子从一个轨道跃迁至另一轨道时，会吸收或发射光，即为分子的电子光谱。电子能级的跃迁将伴随很多振-转能级的跃迁，一般紫外可见光谱呈现出带状光谱形式。

了解富兰克-康登(*Franck-Condon*)原理是研究电子吸收光谱所必需的条件。该原理指出：分子中电子跃迁时间很短(约 10^{-15} 秒)，比振动能级跃迁快得多，以致电子跃迁前后，原子核间距几乎保持不变，振动速度也几乎不变。富兰克-康登原理成功地解释了零谱带系(从基态分子的 $v=0$ 状态跃迁到激发基的 $v=v'$ 状态)

的强度分布。

图 6-5 示出 H_2 分子由 $(\sigma_{1s})^2 \to (\sigma_{1s})^1(\pi_{2p})^1$ 跃迁时的能级示意图(a)和光谱示意图(b)。由于电子跃迁中核间距(r)不变，图中用虚线的垂直线表示，可见强度最高的为第 4 条谱线。图中黑影为振动态几率密度分布。

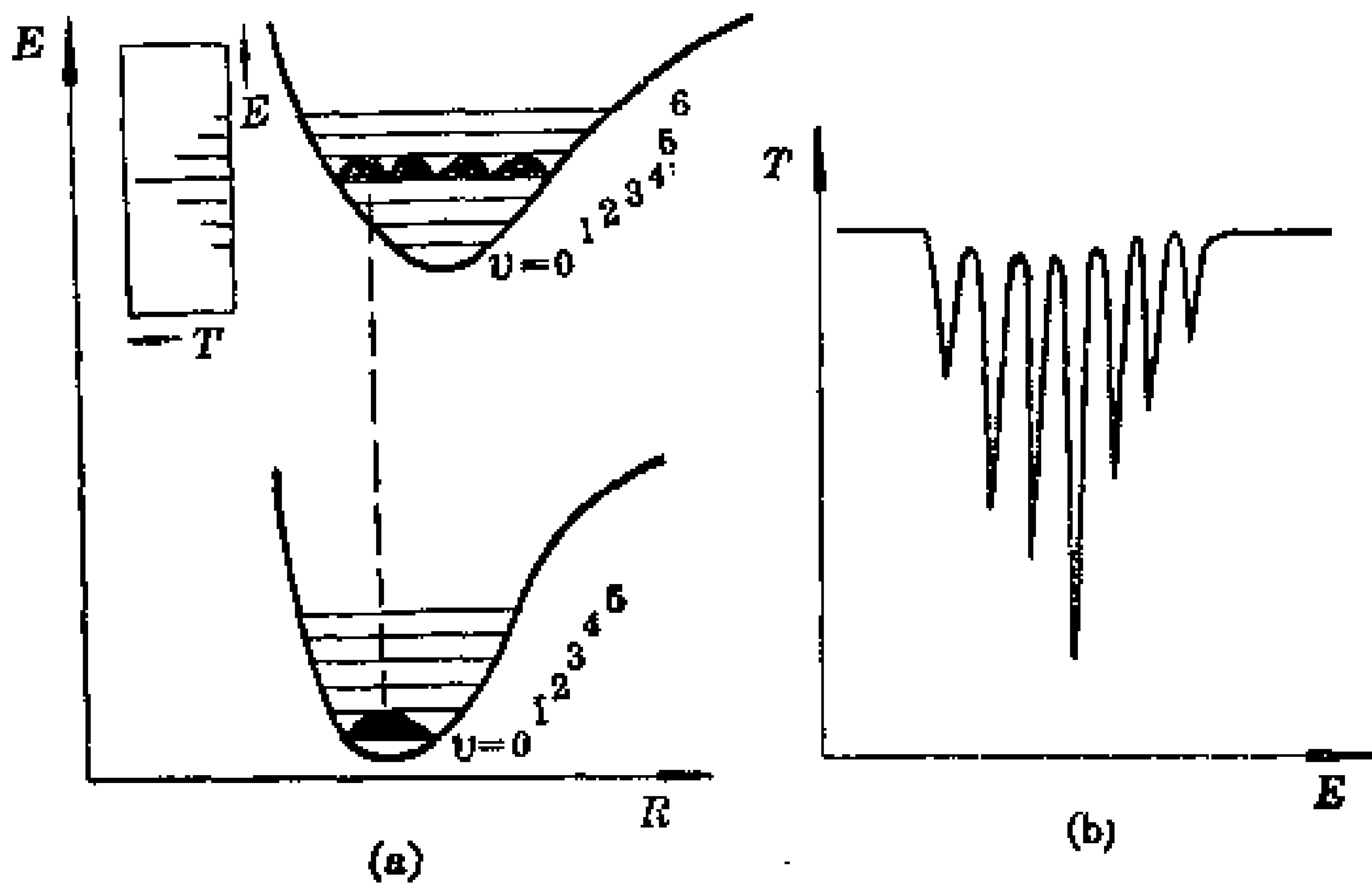


图 6-5　H_2分子由$\sigma_{1s}^2 \to \sigma_{1s}^1 \cdot \pi_{2p}^1$

(a) 跃迁的能级示意图　　(b) 光谱示意图

6.2　核磁共振

6.2.1　核磁共振的一般原理

核与电子一样，也存在自旋运动。核自旋由核自旋量子数 I 及核自旋磁量子数 m_I描述。核自旋角动量 $\boldsymbol{M}_I$ 及核自旋角动量在磁场方向的分量 $\boldsymbol{M}_{IZ}$分别为

$$M_I = \sqrt{I(I+1)}\ \hbar \tag{6-26}$$

$$M_{IZ} = m_I \hbar \tag{6-27}$$

m_I的值为 $-I, -I+1, \cdots, I-1, I$，共有 $2I+1$ 个可能值。核与电子一样，也同样有核磁矩 μ_N及核磁矩在磁场方向的分量 μ_{IZ}，它们的表达式为

$$\mu_I = g_N \sqrt{I(I+1)}\ \mu_N \tag{6-28}$$

$$\mu_{IZ} = g_N m_I \mu_N \tag{6-29}$$

其中 g_N 为核的朗德因子，不同的核 g_N 不同。μ_N 为核磁子，$\mu_N = eh/4\pi m_p$，m_p 是核的质量。

核自旋量子数 I 是核的特性常数，不同核的 I 可以是零、整数或半整数。核的质子数和中子数均为偶数的，其核自旋量子数为零 $I=0$，称为非磁性核，没有核磁矩，在核磁共振中不起作用，如 ^{12}C、^{16}O、^{32}S 等。质子数和中子数有一个是奇数的核，I 为半整数，如 ^{1}H、^{19}F、^{13}C 等 $I=1/2$；^{11}B、^{37}Cl 等 $I=3/2$；^{17}O、^{127}I 等 $I=5/2$。质子数和中子数均为奇数的核，I 为整数。如 ^{14}N、^{2}H 等 $I=1$；^{10}B 的 $I=3$ 等。一些原子核的性质请参考表 6-3。

表 6-3 一些原子核的性质

核	天然丰度(%)	I	磁矩 μ_I/μ_N	g_N	1T 场中NMR频率 ν/MHz
^{1}H	99.9844	1/2	2.79285	5.5857	42.576
^{2}H	0.0156	1	0.85745	0.85745	6.536
^{13}C	1.108	1/2	0.7023	1.4046	10.705
^{19}F	100	1/2	2.62835	5.2567	40.054
^{35}Cl	75.4	3/2	0.8218	0.5479	4.171
^{37}Cl	24.6	3/2	0.6841	0.4561	3.472

大多数有机化合物中原子主要有 ^{1}H、^{12}C、^{16}O、^{32}S 等，其中 ^{12}C、^{16}O、^{32}S 等为非磁性核，所以在这些原子组成的分子的核磁共振中，产生的共振谱信息是反映了分子中 ^{1}H 的数目，化学环境等性质，因此最常用的核磁共振为质子 ^{1}H 核磁共振(PMR)，此外还常用 ^{13}C 核磁共振谱，用来了解有机分子碳骨架的有关信息。下面以质子 ^{1}H 共振谱为例讨论核磁共振原理和应用问题。

^{1}H 的 $I=\frac{1}{2}$；$m_I=\pm\frac{1}{2}$；$g_N=5.5857$；$\mu_N=5.051\times10^{-27}$ J·T^{-1}，T 为磁场强度的 SI 单位，称为特斯拉，$1T=1Nc^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s=1kg\cdot s^{-1}\cdot c^{-1}$。

核磁矩为 μ_I 的样品在磁场强度为 B 的外磁场中时，μ_I 和 B 相互作用，将产生核磁偶极能量 E。

$$E = -\mu_I B\cos\theta \tag{6-30}$$

其中 θ 是 B 和 μ_I 的夹角。若磁场方向为 z 方向，则

$$E = -\mu_{IZ} B = -g_N \mu_N m_I B \tag{6-31}$$

该式称为核磁能级。不同核磁能级间的跃迁选律为 $\Delta m_I = \pm 1$，所以在外磁场 B 的作用下，样品的吸收频率为

$$\nu = \frac{|\Delta E|}{h} = \frac{g_N \mu_N}{h} B \tag{6-32}$$

对于 ^{1}H 共振吸收，在外磁场强度为 1T 时，特征频率为

$$\nu = 42.6\text{MHz}$$

这个频率位于电磁波的射频部分。图 6-6 所示为 ^{1}H 核自旋磁能级与外磁场 B 的关系。在 $B = 1$T 时，其它核的 NMR 谱可参看表 6-3。

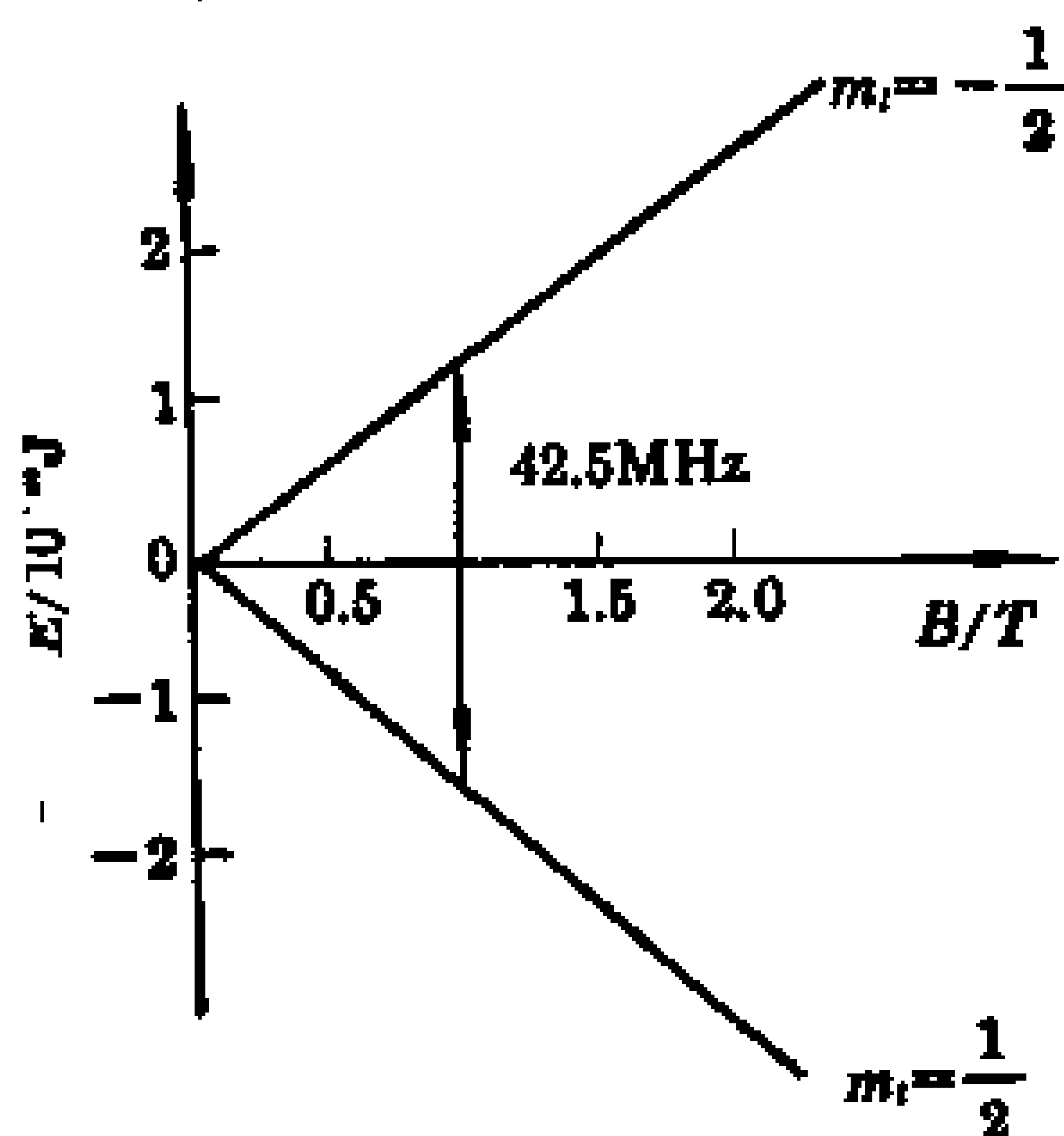


图 6-6 ^{1}H 核自旋能级与外磁场 B 的关系

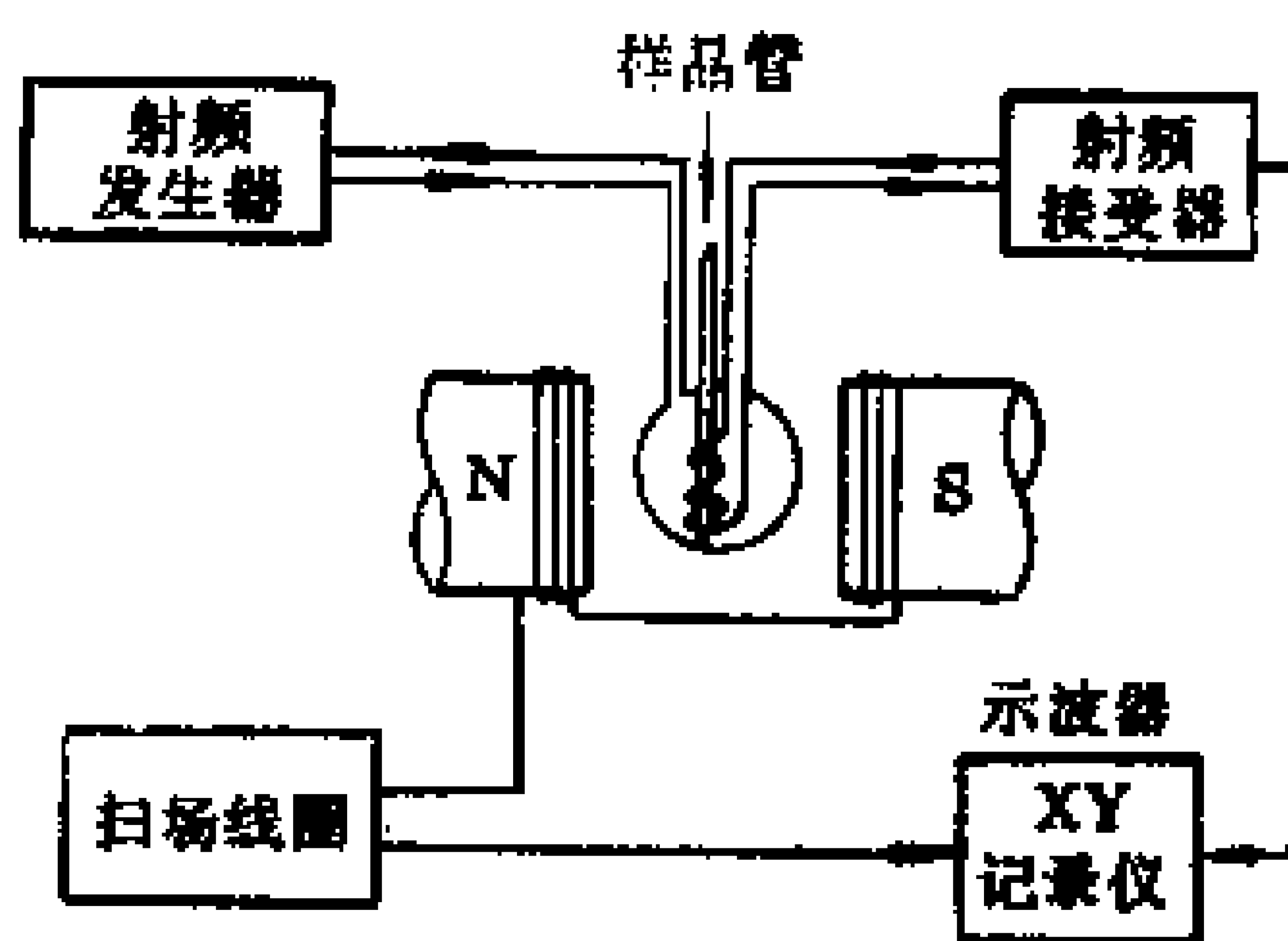


图 6-7 核磁共振仪装置示意图

在核磁共振仪中有一个射频发生器。当 $\nu_{射} = \nu$ 时，磁性核产生共振吸收，核磁能级间发生跃迁，这就是核磁共振(跃迁到高能级上的核是通过一种非辐射的弛豫过程回到原低能级上，保证了样品有净的吸收，产生吸收峰)。在 NMR 仪中，通常是固定射频频率，用扫描磁场强度的方法来得到核磁共振谱的，图 6-7 为核磁共

振仪结构示意图。常用质子^{1}H的 PMR 谱仪有 60、100、220、300 MHz 等商品型号。

6.2.2 化学位移

如果在 C、O、S、H 组成的分子中，只产生一个^{1}H吸收峰，显然核磁共振是没有应用意义的。实际上化合物中有各种不同化学环境的质子^{1}H，由于环境对外磁场的屏蔽作用不同，使不同化学环境的质子^{1}H所受到的实际磁场强度影响不同，得到的共振吸收峰位置偏离理论值，这一偏离值称为化学位移。因此可通过化学位移来得到化合物结构的有关信息。

将化合物中 i 核周围的电子对磁场的贡献定义为 $-\sigma_i B$，σ_i 为 i 核的屏蔽常数。因此化合物中 i 核感受到的有效磁场强度为 $B_i=B(1-\sigma_i)$，特征吸收频率为 $\nu_i=\frac{g_N\mu_N}{h}B(1-\sigma_i)$。化学位移有两种表达形式

$$\delta_i=\frac{B_{参}-B_i}{B_{参}}\times 10^6 \tag{6-33}$$

$$\delta_i=\frac{\nu_i-\nu_{参}}{\nu_{参}}\times 10^6 \tag{6-34}$$

显然化学位移 δ_i 是无量纲的量。由于化学位移中乘 10^6因子，所以单位为 ppm。

常用的参比物为四甲基硅$Si(CH_3)_4$(称 TMS)，TMS 中所有质子具有相同的化学环境，因此只有一个 PMR 峰。TMS 的质子受屏蔽较强，吸收峰在强磁场区，对绝大多数有机化合物无干扰，因此是理想的参比物。规定了 TMS 质子的 δ 为 0.00ppm，其它质子吸收峰在低场区，δ 相应为正值。实验证明，在不同化合物中，同一化学基团的质子 δ 值变化不大，可以用 PMR 中各吸收峰的化学位移值来推断相对应的基团。表 6-4 列出了一些基团中的质子化学位移 δ 的值。

分子中不同化学环境的质子化学位移不同，通过核磁共振谱，可以从不同的化学位移值判断质子所属的基团，推测分子的结构。

表 6-4 质子(^1H)的化学位移(δ/ppm)

$(CH_3)_4Si$	0.00	$C_{10}H_{10}$(萘)	7.73
$(CH_3)_4C$	0.92	—C≡CH	1.4~3.1
$CH_3—C\lessgtr$	0.8~1.9	—OH(醇)	1.4~3.5
$CH_3—O—$	3.2~4.0	—OH(酚)	4~10
$\rangle C—CH_2—C\langle$	0.3~2.1	$—NH_2$(烷基胺)	1.1~1.8
C_3H_6 (环丙烷)	0.22	$—NH_2$(芳基胺)	3.4~4.3
$\rangle C=CH—$	4.6~7.0	$—NH_2$(酰胺)	6.0~6.3
C_6H_6(苯)	7.27	—CHO	8.0~10.5
		—COOH	9.7~13.3

化学位移主要受下列因素的影响：

(1) 核外电子分布

核外电子的轨道平面在外磁场作用下，会绕外磁场方向旋进，这旋进运动产生的附加磁场与外磁场方向相反，因此降低了核所受的外磁场强度，这种作用也称为反磁性屏蔽，由此可知核周围电子云密度愈大，屏蔽作用愈强，δ值愈小。参见图 6-8。

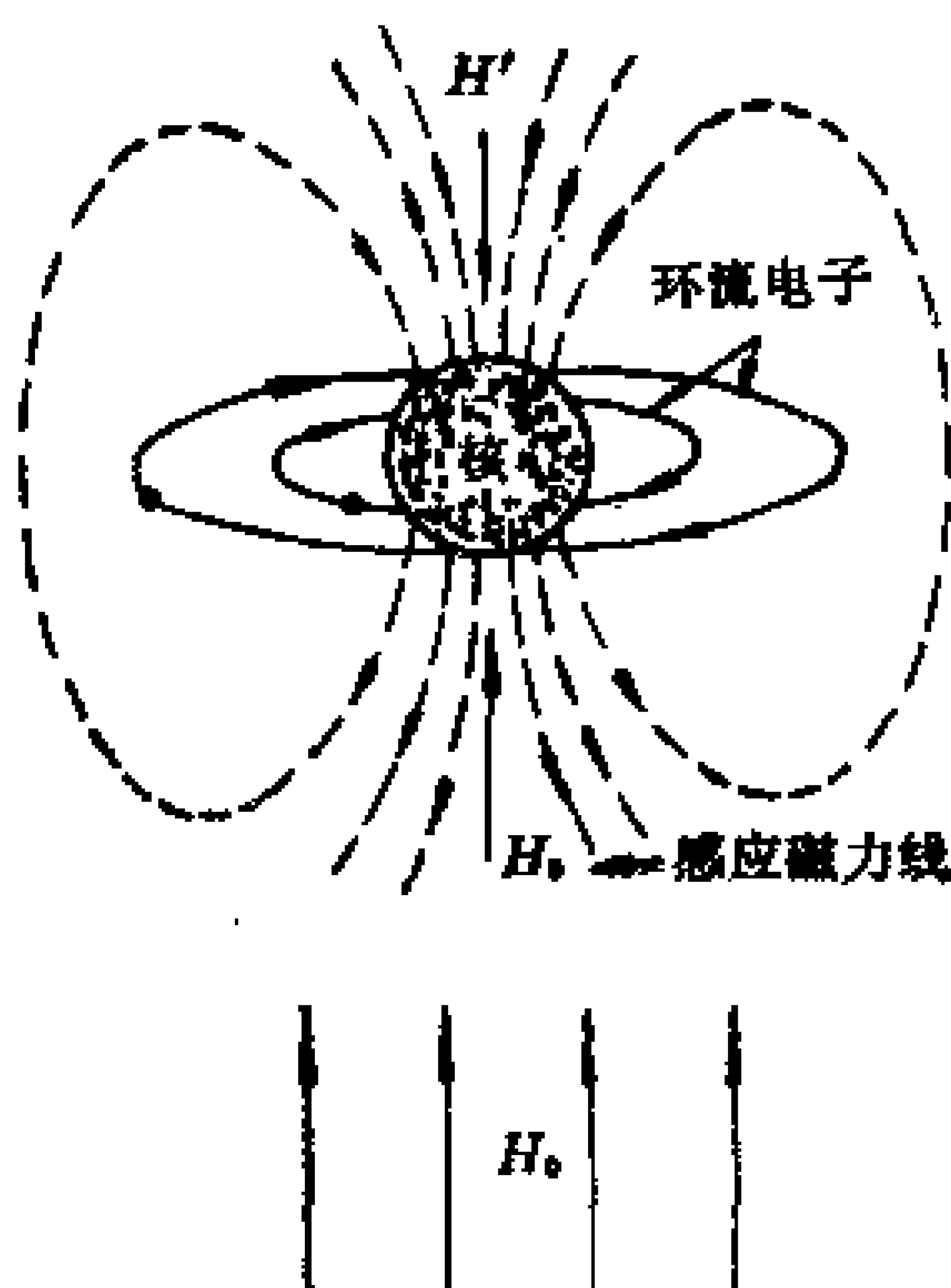


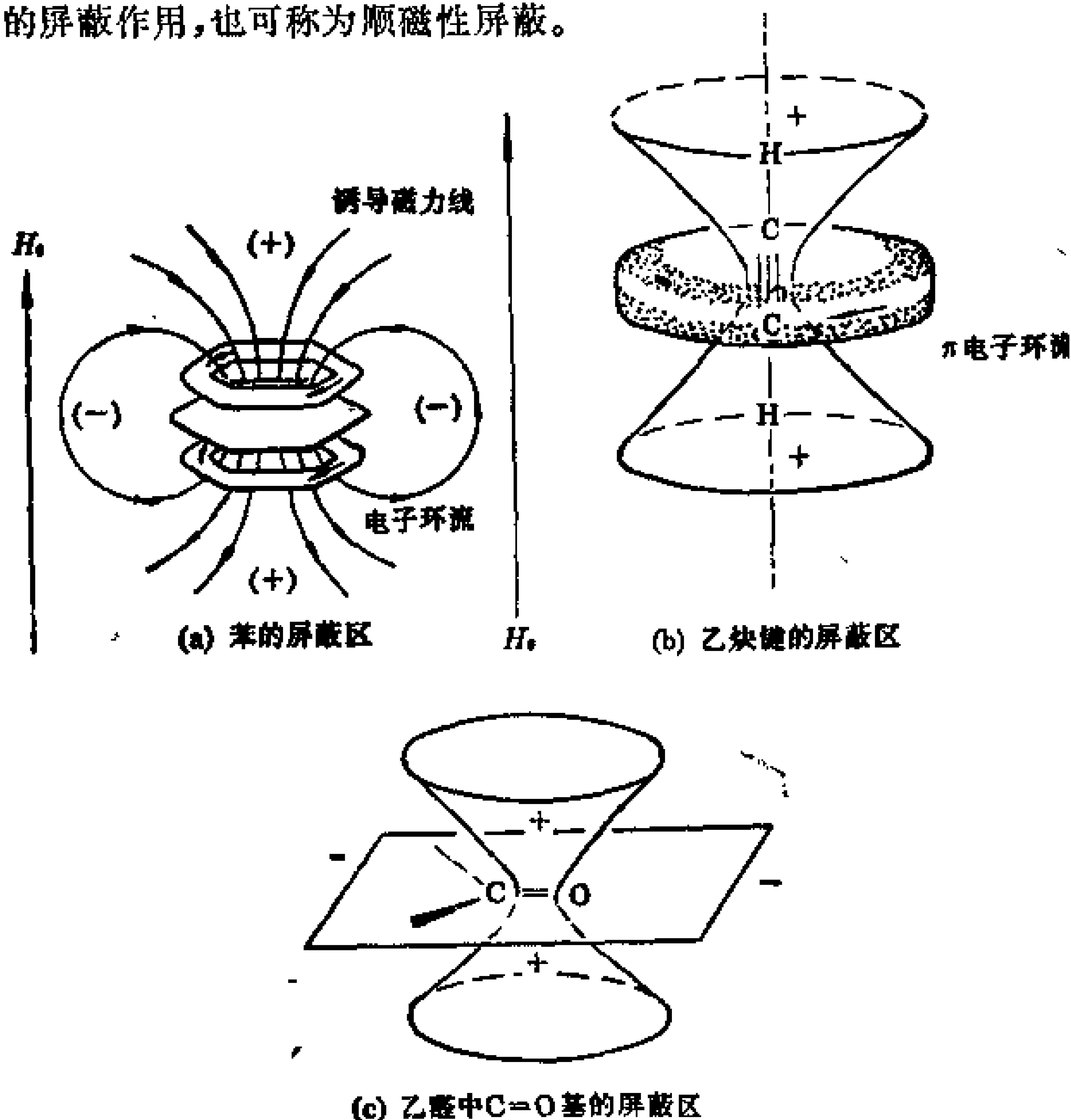
图 6-8 环流电子的反磁性屏蔽

若质子^1H的邻近基团有电负性较大的原子，如卤素、N、O 等原子，则由于电负性大的原子的诱导效应，使质子核周围电子云密度降低，核外电子云的反磁性屏蔽作用减弱，δ值增大；若与电负性较大的原子直接相连的质子，δ增大就更多。例如

CH_3CH_2OH分子中—OH 质子的 δ 最大；—CH_2—质子的 δ 次之；—CH_3质子的 δ 值最小。

(2) 反磁各向异性效应

化学键中的 π 键电子云容易变形，易受外磁场感应产生感应磁场，不同位置的质子受到不同感应磁场的作用，甚至受到一种负的屏蔽作用，也可称为顺磁性屏蔽。



(c) 乙醛中C=O基的屏蔽区

图 6-9 一些分子的感应磁场

苯环 π 电子流所产生的感应磁场，使环上、下的质子处在正屏蔽区，环平面内质子处在负屏蔽区，因此苯环上质子的 δ 较大，在 6～9ppm 范围内，见图 6-9(a)。类似原理可知乙炔分子中质子

处正屏蔽区，屏蔽大，δ值较小，在2～3ppm范围内，见图6-9(b)。羰基质子处负屏蔽区，而且氧原子又有诱导效应，因此羰基质子的δ很大，在9.6～10ppm范围，见图6-9(c)。

(3) 溶剂效应和氢键的影响

高分辨核磁共振谱只能测定液体样品，常将样品溶解于溶剂中。溶剂不同，化学位移会不一样。溶剂和溶质生成氢键，δ可增大几个ppm。

6.2.3 自旋-自旋偶合作用

用低分辨率的PMR仪对乙醛CH_3CHO进行核磁共振实验，由于乙醛分子中有两种不同化学环境的质子—CHO和—CH_3，所以核磁共振谱有两个吸收峰。羰基质子离电负性大的氧原子近，由于氧原子的诱导效应，使该质子的电子云屏蔽减弱，δ大，吸收峰在低场区；甲基质子吸收峰则在高场区。又因为这两基团质子数比为1:3，所以两个吸收峰面积比为1:3，如图6-10所示。

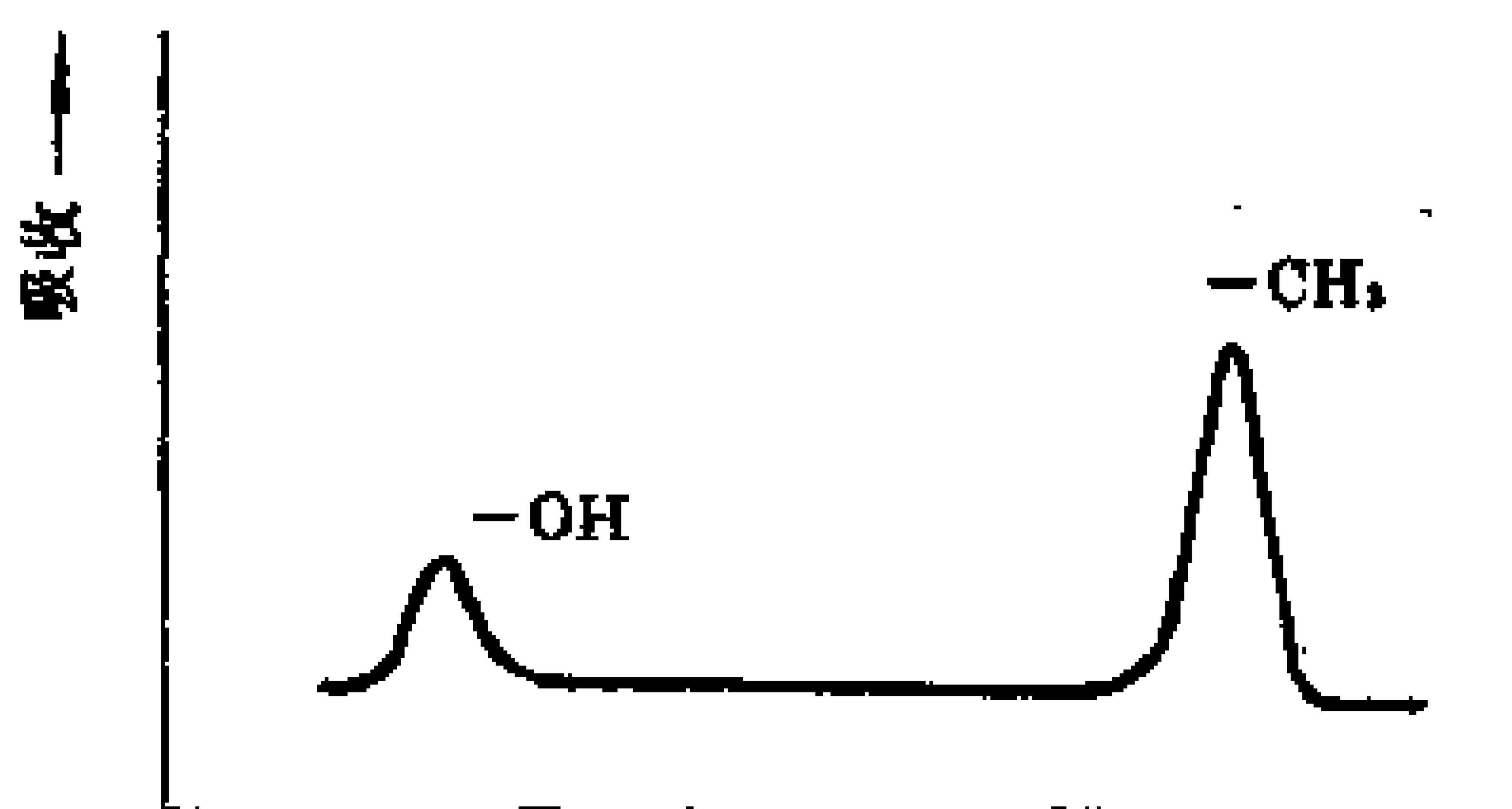


图 6-10 乙醛低分辨率核磁共振示意图

当使用高分辨率的核磁共振仪时，可得图6-11所示的图谱。吸收峰分裂是因为邻近基团的质子自旋核的相互作用的结果，称为自旋—自旋偶合。

质子核的磁矩在磁场中有两种取向$\left(m_I=\pm\frac{1}{2}\right)$，用箭头↑↓表示顺外磁场和反外磁场的取向，这种不同取向的核磁矩在外磁

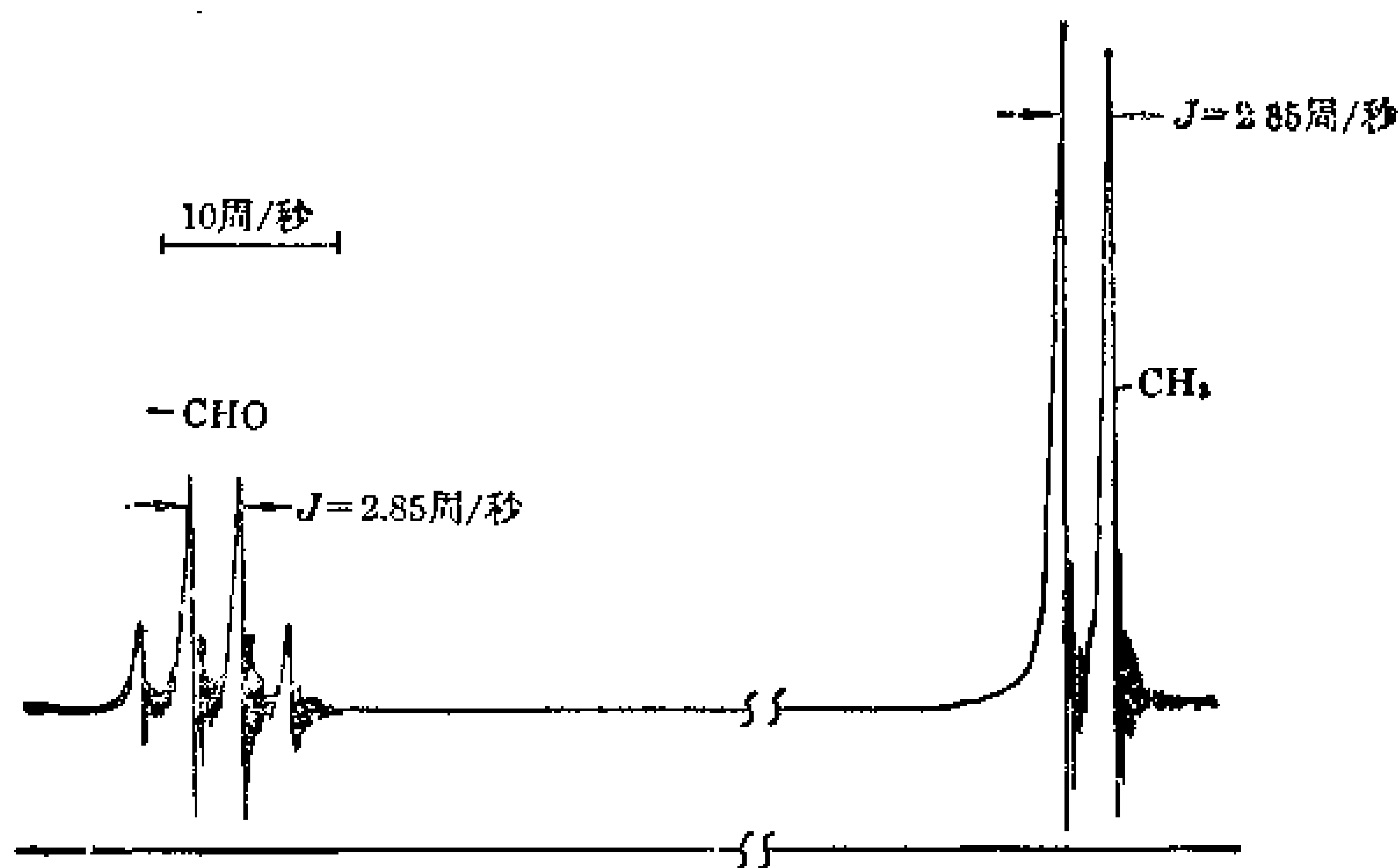


图 6-11 乙醛$CH_3—C\langle^{O}_{H}$ 核磁共振谱(60兆周)

场中产生不同的感应磁场。邻近基团的质子核感受到不同的磁场影响，使本身的吸收峰发生分裂。如在—CHO中有一个质子，其核磁矩有两种取向(↑)、(↓)，产生两种不同的感应磁场，邻近的$—CH_3$ 质子感受到两种不同的磁场，原来的一个吸收峰分裂为两个，两个分裂峰面积比为 1∶1。在$—CH_3$中有三个质子，它的核磁矩取向有四种



四种取向的概率比为 1∶3∶3∶1，所以相邻—CHO 基团中质子感受到四种不同的感应磁场，原来的吸收峰分裂成面积比为 1∶3∶3∶1 的四个峰。

由乙醛分子的PMR讨论，可得出自旋-自旋偶合作用的结果：自旋偶合分裂峰数等于相邻基团的质子数 n 加 1($n+1$)；分裂峰面积比为 n 次两项式展开式的系数比($(x+y)^n$的展开式系数比)；偶合强度 J 与偶合种类有关(乙醛中偶合强度 $J=2.85$ 周/秒)，J

与外磁场强度无关，因此只要改变外磁场强度，就能将化学位移和自旋偶合引起的多重峰分开。相邻三个键以上的质子间的偶合可以忽略$J\approx0$。

乙醇分子的核磁共振谱的精细结构如图6-12所示，—OH、—CH_2、—CH_3三种质子的δ值依次减小，它们的三组峰面积比为1:2:3；—OH峰和—CH_3峰受—CH_2—影响分裂成三重峰，峰面积比为1:2:1；而—CH_2—受—CH_3影响分裂成四重峰的同时受—OH的影响，所以分裂成八重峰，其中有两种偶合常数$J_{CH_2,OH}$和J_{CH_2,CH_3}。复杂的偶合使核磁共振谱分析困难，实际应用中常采用化学去偶或双共振自旋去偶方法，对结构分析很有帮助。

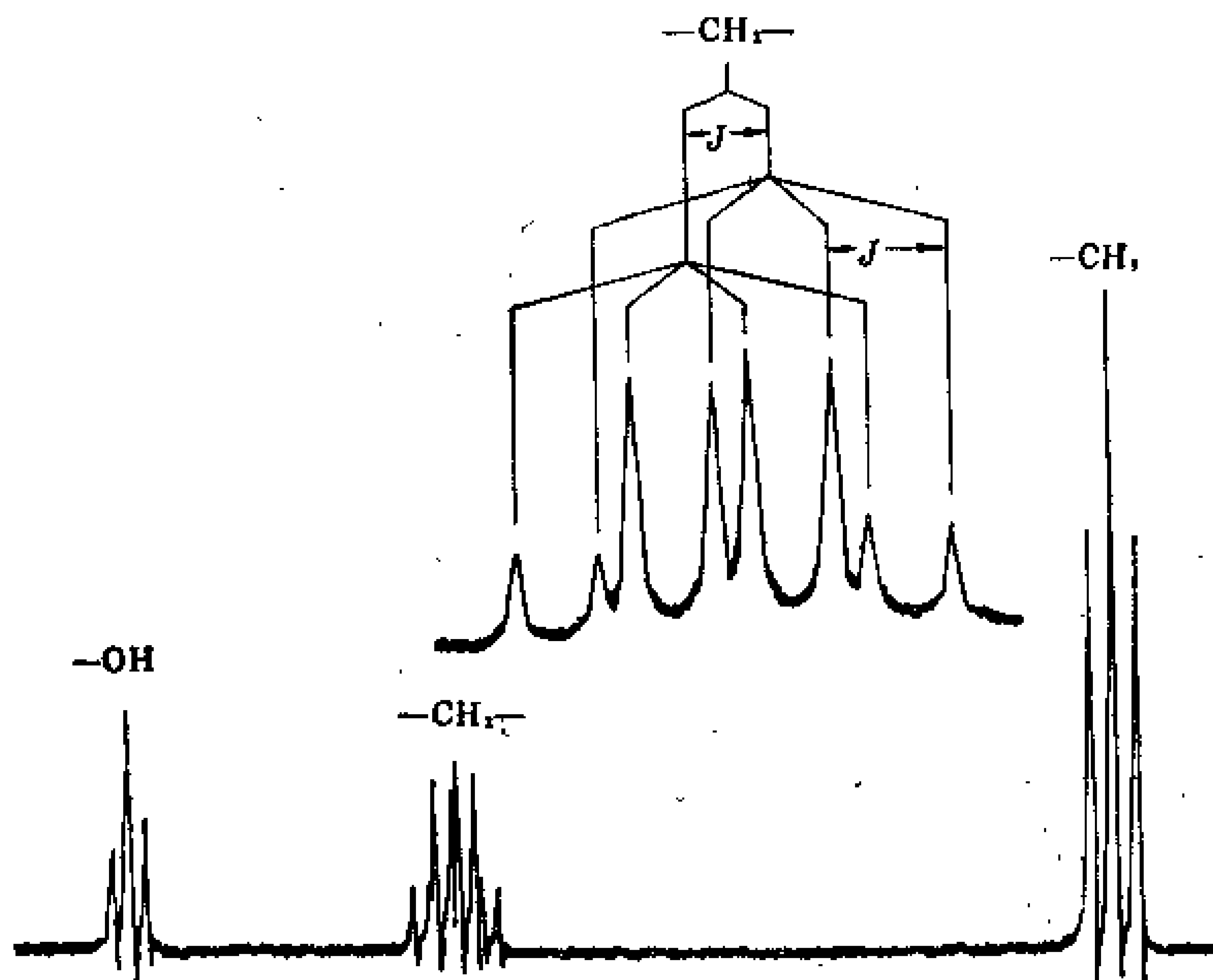


图 6-12 高纯乙醇核磁共振谱(100兆周)

习 题 六

1. $H^{79}Br$在远红外区给出一系列间隔为16.94cm^{-1}的谱线，试求算HBr分

子的转动惯量和平衡核间距。

2. CO($^{12}C^{16}O$)核间距为 112.83pm，计算纯转动光谱前 4 条谱线应具有的波数。

3. $^{12}C^{16}O$ 和 $^{13}C^{16}O$ 转动光谱中 $J=0\rightarrow1$ 的跃迁发生在 3.8424cm^{-1} 和 3.6734cm^{-1}处，计算这两个分子中的平衡核间距。

4. 已知 $^{1}H^{81}Br$ 的振动光谱基频是 2649.7cm^{-1}，计算 HBr 的红外简正振动频率、零点能和键的力常数。若是氘的取代物 $^{2}H^{81}Br$ 则基频应是多少？零点能又是多少？

5. 在 $H^{127}I$ 的振动光谱图中观察到 2309.5cm^{-1}强吸收峰，若将 HI的简正振动看成谐振子，请计算和说明：

   (a) 这个简正振动是否为红外活性；

   (b) HI 简正振动频率；

   (c) 计算零点能；

   (d) 计算简正振动的力常数。

6. 在 CO 的振动光谱中观察到 2169.8cm^{-1} 强吸收峰，若将 CO 的简正振动看作谐振子，计算 CO 的简正振动频率、力常数和零点能。

7. 某一化合物结构式可能为下两者之一，如何利用紫外可见光谱进行判断？



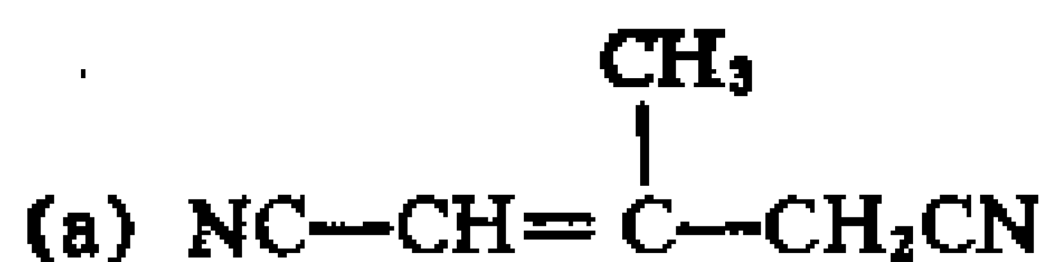
CH_3.

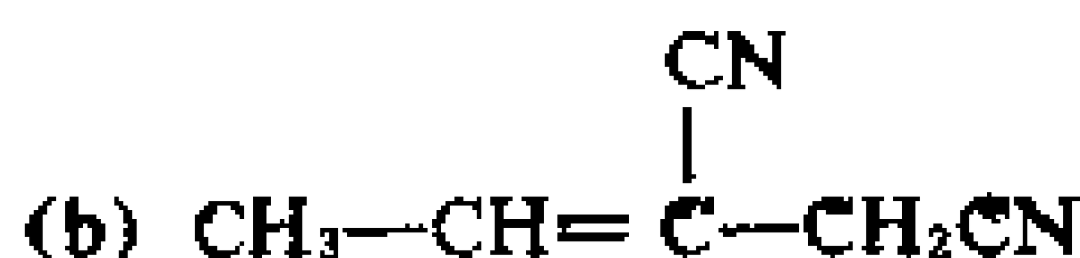
8. 苯胺的紫外可见光谱和苯差别较大，但其盐酸盐与苯的紫外可见光谱差不多，试解释之。

9. 什么是核磁能级？试以 E 为纵坐标，B 为横坐标，作出质子两个核磁能级随 B 的变化关系，说明核磁共振频率与 B 成正比。

10. 试求 $\nu=100$ 兆周·秒$^{-1}$时质子发生核磁共振吸收所需的磁场强度。

11. 预测下列化合物中各化合物分别有哪几种 NMR 信号？它们自旋分裂情况如何？

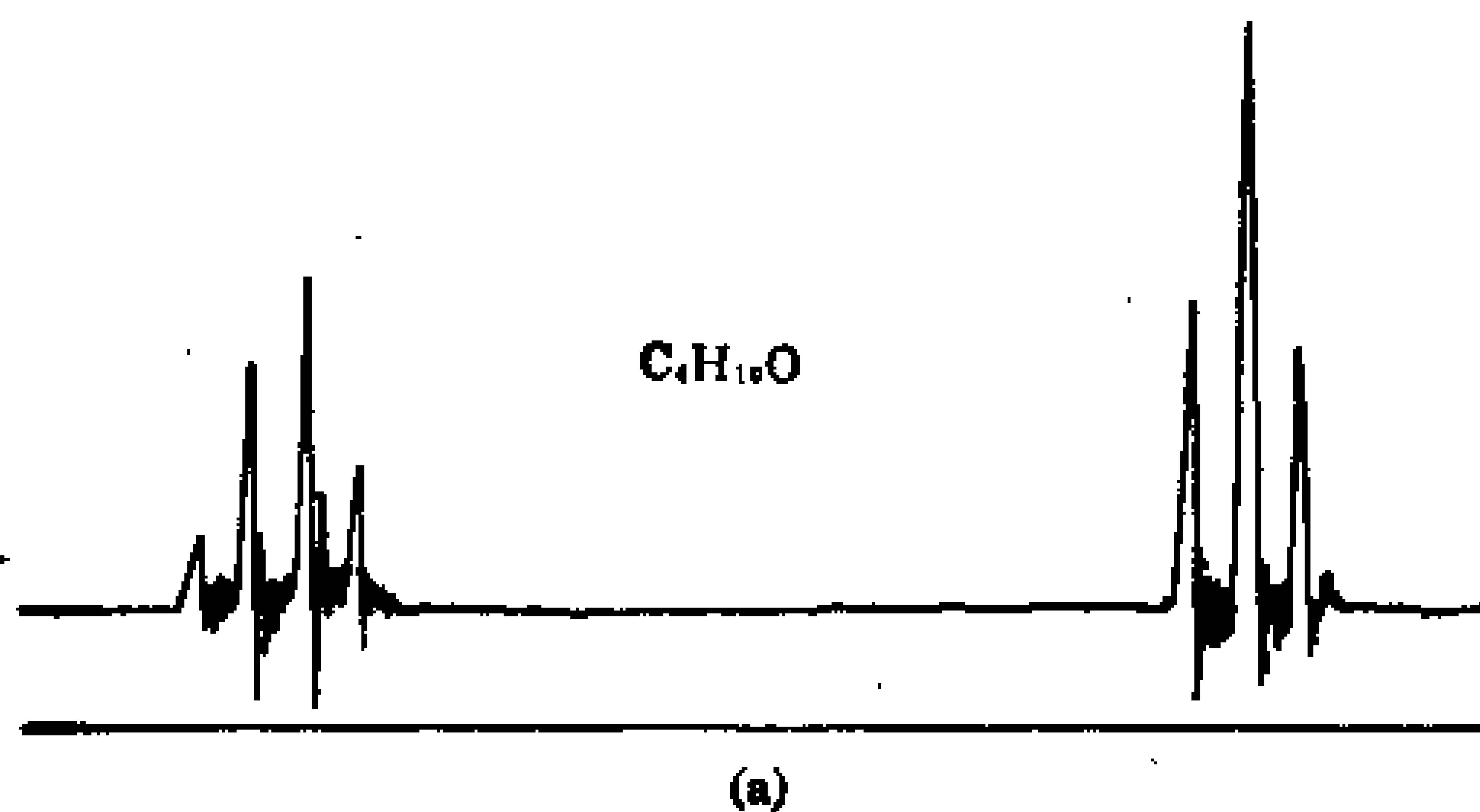




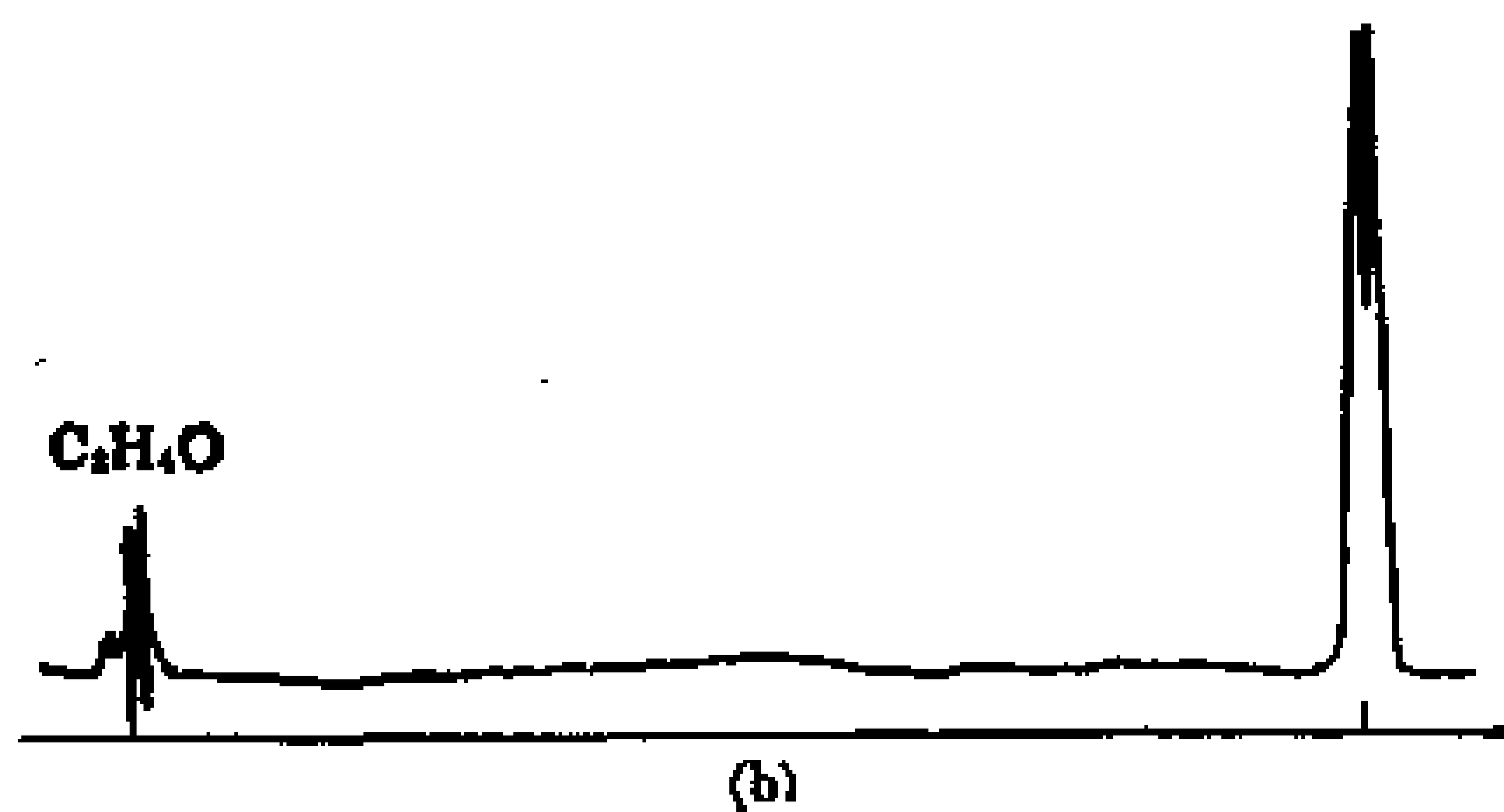
12. 描述叔丁醇和正丙醇的质子核磁共振谱，指出估计的化学位移，自旋分裂

结构和谱线强度比。

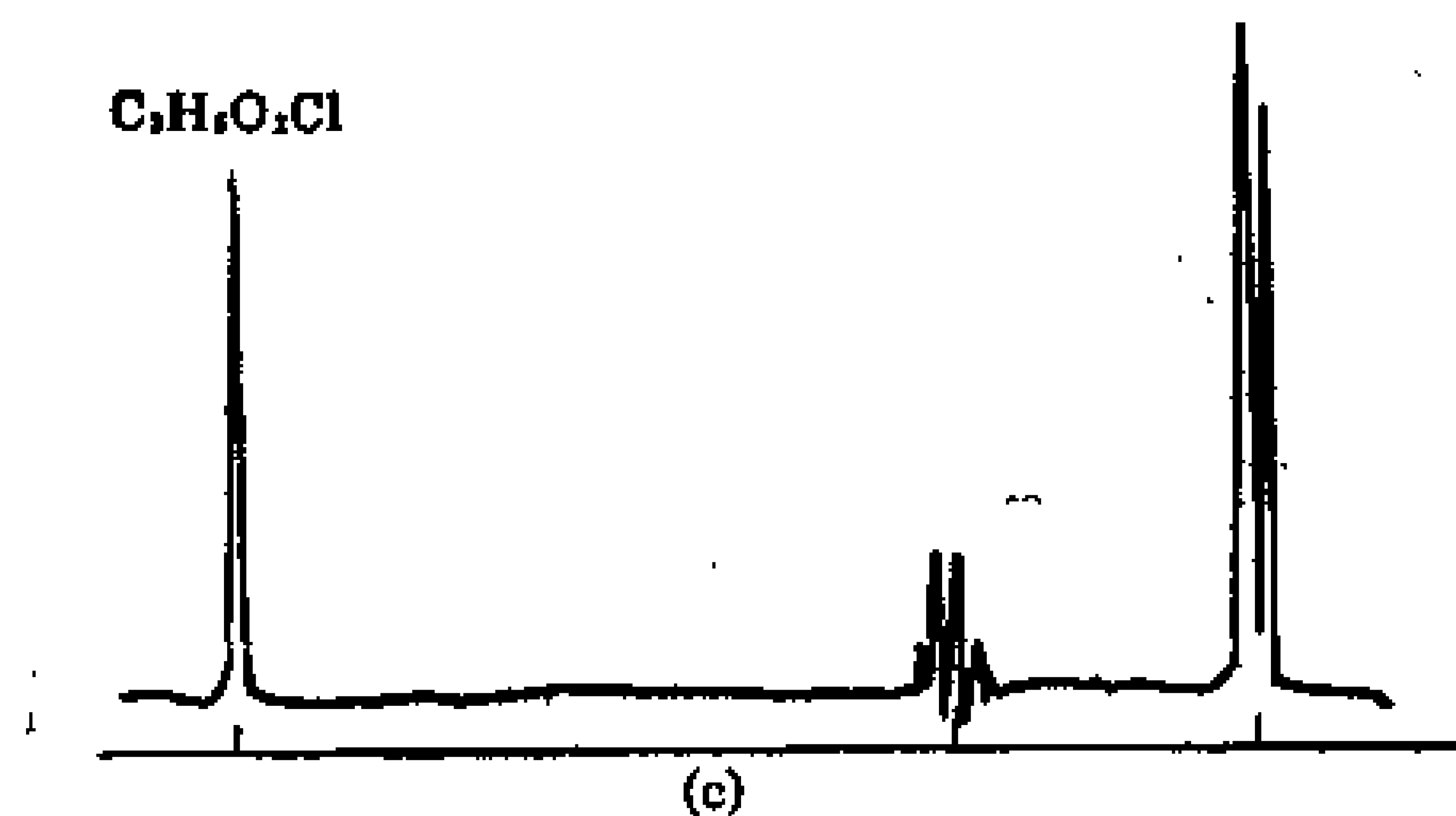
13. 在 40 兆周测得下列纯化合物或其溶液的核磁共振谱(以水为标准)。



(a)



(b)



(c)

试根据所给出的化学式和共振谱的化学位移、自旋分裂和信号强度比例等推测未知物的合理结构式。

7 晶体学基础

7.1 晶体结构的周期性和点阵

7.1.1 晶体结构的特征

晶体与非晶态固体物质的区别，主要在于晶体内部的原子、离子或分子在空间按一定周期重复地排列，这种微观上周期性排列的结果导致了晶体物质普遍的共性。这些共性主要表现出如下方面：

1）均匀性 晶体内部各部分的宏观性质相同，例如有相同的密度、化学组成等。这是因为晶体中原子、离子或分子排列的周期很小，宏观分辨不出微观上的不连续性，所以宏观性质是均匀的。气体、液体和玻璃体尽管也存在均匀性，但是它们的均匀性是来源于原子、离子或分子无序运动的统计结果，而晶体则是来源于三维空间排列的周期性。

2）各向异性 晶体物质在不同方向上很多物理性质的值有较大差异。例如晶体物质不同方向上的电导率、热膨胀系数、折光率以及机械强度等性质的数值差异很大，这是由于晶体中原子、离子或分子在各方向上排列的周期大小不同造成的。非晶态的固体物质则没有这种各向异性的特征。

3）自发形成多面体外形 晶体在生长过程中会自发地形成晶面，晶面相交成为晶棱，晶棱会聚成顶点，从而出现具有凸多面体外形的特点，这也是由晶体内部微观的周期性所决定的。在理想环境中生长得到的凸多面体的晶面数(F)、晶棱数(E)和顶点数(V)存在下列关系

$$F+V=E+2 \tag{7-1}$$

例如四面体有4个面，6条棱，4个顶点；立方体有6个面，12条

棱，8 个顶点；八面体有 8 个面，12 条棱，6 个顶点。玻璃体则无此特征。

4）有确定的熔点　晶体内部各部分按同一周期性排列，所以各部分原子或分子离开晶格所需的能量相同，晶体一旦达到某一熔化温度时，晶体内各部分都会开始熔化，该温度就是晶体的熔点。晶体熔点有确定的值。而玻璃体内各部分微观结构不同，各部分达到流动性的温度也不同，以致从某温度开始变软。随温度的不断升高，物质继续软化，最终成为流体。因此玻璃体没有确定的熔点，开始软化的温度称为玻璃化温度。

5）晶体的对称性　晶体的理想外形是凸多面体，具有特定的宏观对称性，与分子的对称性类似；晶体的微观结构的周期性排列也具有特定的对称性，并且也使晶体外形的宏观对称性产生一些限制。晶体的对称性和晶体的性质之间存在密切的关系，专门加以研究既有理论意义又有实用价值。

6）晶体对 X 射线的衍射　晶体中原子、离子或分子排列的周期大小和 X 射线波长相当，所以晶体是 X 射线的天然的三维光栅，X 射线作用在晶体上可产生衍射现象。从 X 射线的衍射图谱可以得到晶体内部结构的各种信息，因此 X 射线衍射是分析晶体结构的重要的实验方法。非晶体物质没有周期性结构特征，得不到衍射图象，只有散射效应。

由上述六个方面特征可见，晶体的这些特征主要来源于结构上的周期性。

自然界中的固体物质绝大多数是晶体，如岩石、砂子、金属、盐和糖等等都是由晶体组成的，在这些物质中晶体颗粒大小区别很大，晶粒小的以微米计，大的可以用毫米，有些甚至有几十吨。但是不论晶体颗粒大小如何，其内部的周期性结构特征都是共同的。非晶态固体，如玻璃体、松香、明胶等，它们内部不存在周期性排列的结构，所有原子或分子像液体那样杂乱无章地分布，称为玻璃体、无定形体或非晶态物质。很多高聚物中，有部分的晶体结构和部分的无定形结构，其相对数量决定了高聚物的很多性质。

7.1.2 点阵和结构基元

原子或分子在空间的周期性排列结构可以分为两个要素。结构中周期性重复的基本内容，例如 NaCl 晶体中一个 Na^+ 离子和一个 Cl^- 离子为一个基本重复单位，在空间三维方向上周期性排列构成整个 NaCl 晶体，将晶体中周期性排列的基本重复单位称为结构基元；将每个结构基元都抽象成一个几何点，则晶体的周期性排列结构就以一组周期性分布的点所表示，这组点就称为点阵，每个点称为点阵点或称为阵点。点阵的定义可表达为："一组按联接其中任意两点构成的向量经平移操作后能使之复元的点，称为点阵"。其中平移操作是指向量不改变大小和方向的平行移动，由此可见点阵必然是一组无限的点，每个阵点必然有完全相同的环境。

点阵反映了结构的周期性规律，结构基元(阵点)则代表了晶体的基本重复单位，它们的关系可示意表示为

晶体＝点阵＋结构基元

在图 7-1 中空心圆圈代表原子，黑点代表阵点。(a)图中是 Cu 原子在金属铜中一维方向上的排列情况，其基本重复单位是一个 Cu 原子，所以结构基元就是一个 Cu 原子，将它抽象成一个几何点后，Cu 原子的一维排列就构成一直线点阵。相邻两阵点的连接向量 $\boldsymbol{a}$ 为点阵的基本向量或称单位向量，按点阵定义，联接任意两个点的向量 $\boldsymbol{T}_m=m\boldsymbol{a}$，$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$ 经平移后都能使这组点复元(一组无限的点)，称 $\boldsymbol{T}_m$ 为该直线点阵的平移群(定义加法运算后满足群的定义)。(b)图为层型石墨中某方向 C 原子的周期性排列情况，只有将每两个碳原子看作一个结构基元，构成的直线点阵可用平移群 $\boldsymbol{T}_m=m\boldsymbol{a}$，$m=0,\pm1,\pm2\cdots$ 表示。(c)图为硒晶体中链型 Se 原子按螺旋型周期排列，周期性重复排列的基本重复单位是三个 Se 原子，所以结构基元为三个 Se 原子，也同样构成一直线点阵。(d)图为 NaCl 晶体中一条晶棱方向上的原子排布，结构基元为相邻的一个 Na^+ 离子和一个 Cl^- 离子。(e)图为伸展的聚乙烯链，其结构基元为—CH_2—CH_2—，点阵中每个阵点代表的具体

内容就是—CH_2—CH_2—。由此可见，结构基元和晶体的化学组成基本单位不一定相同，结构基元不仅要反映出物质的基本组成，而且要反映出周期性排列的基本单位。

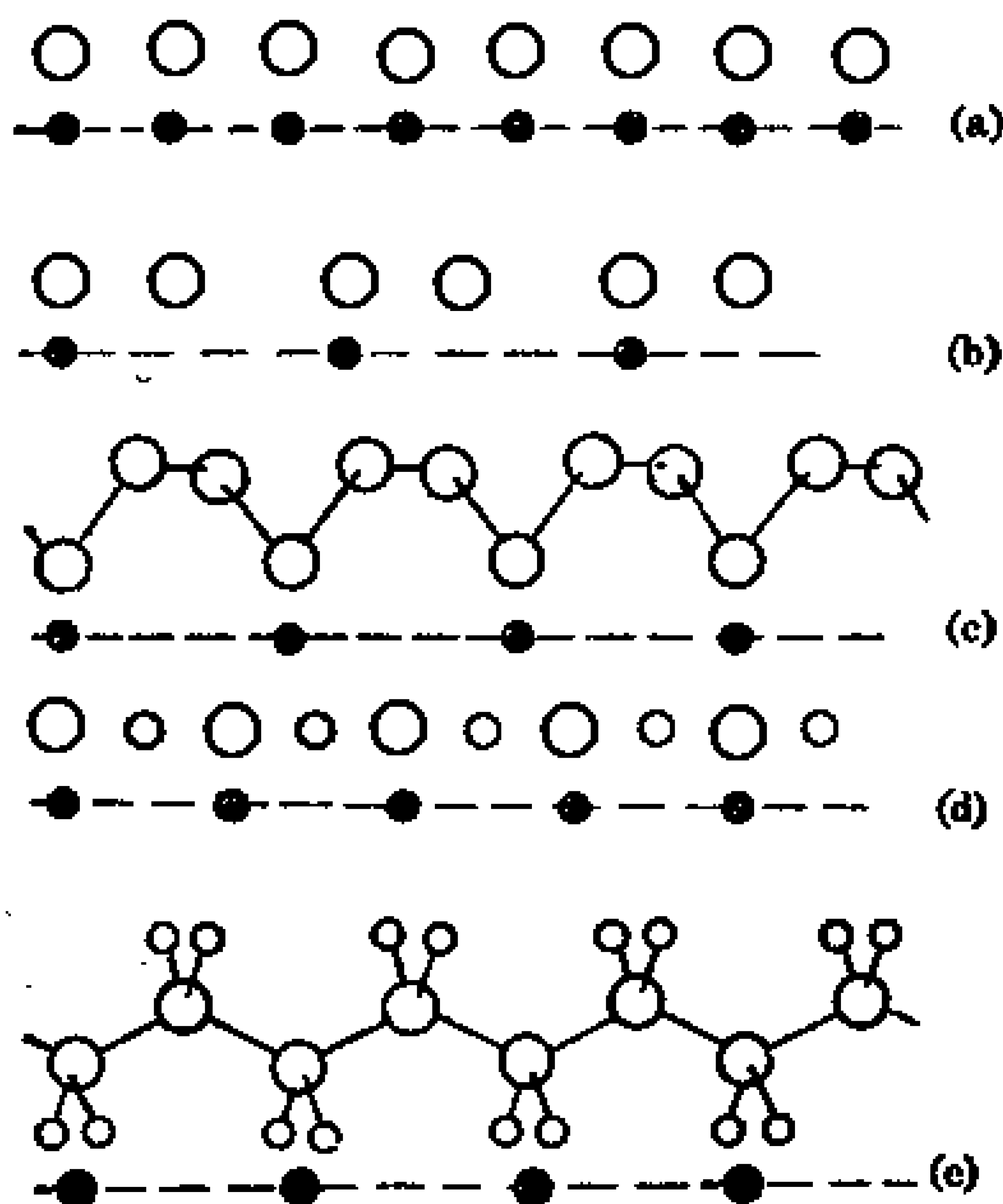


图 7-1 一维周期排列的结构及其点阵(黑点)
(a) Cu (b)石墨 (c) Se (d) NaCl (e)伸展聚乙烯

在图 7-2 中示出平面周期性排列结构和对应的二维平面点阵。(a)为 NaCl 晶体中一个晶面上的原子排列情况，每个阵点(黑点)代表一个 Na^+离子(小白圈)和一个 Cl^-离子(大白圈)组成的结构基元，二维平面点阵应存在两个不同方向上的基本向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$，由这两个基本向量平移后可得二维平面内一组无限伸展的点。根据点阵定义，平面点阵可用二维平移群表示 $\boldsymbol{T}_{m,n}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}$，$m$、$n=0,\pm1,\pm2,\cdots$。以两个基本向量为边，可构成一个平行四边形单位，平面点阵可划分成多个并置的平行四边形单位，每个平面点阵单位占有一个阵点，所以每个平面点阵单位包括一个 Na^+离子

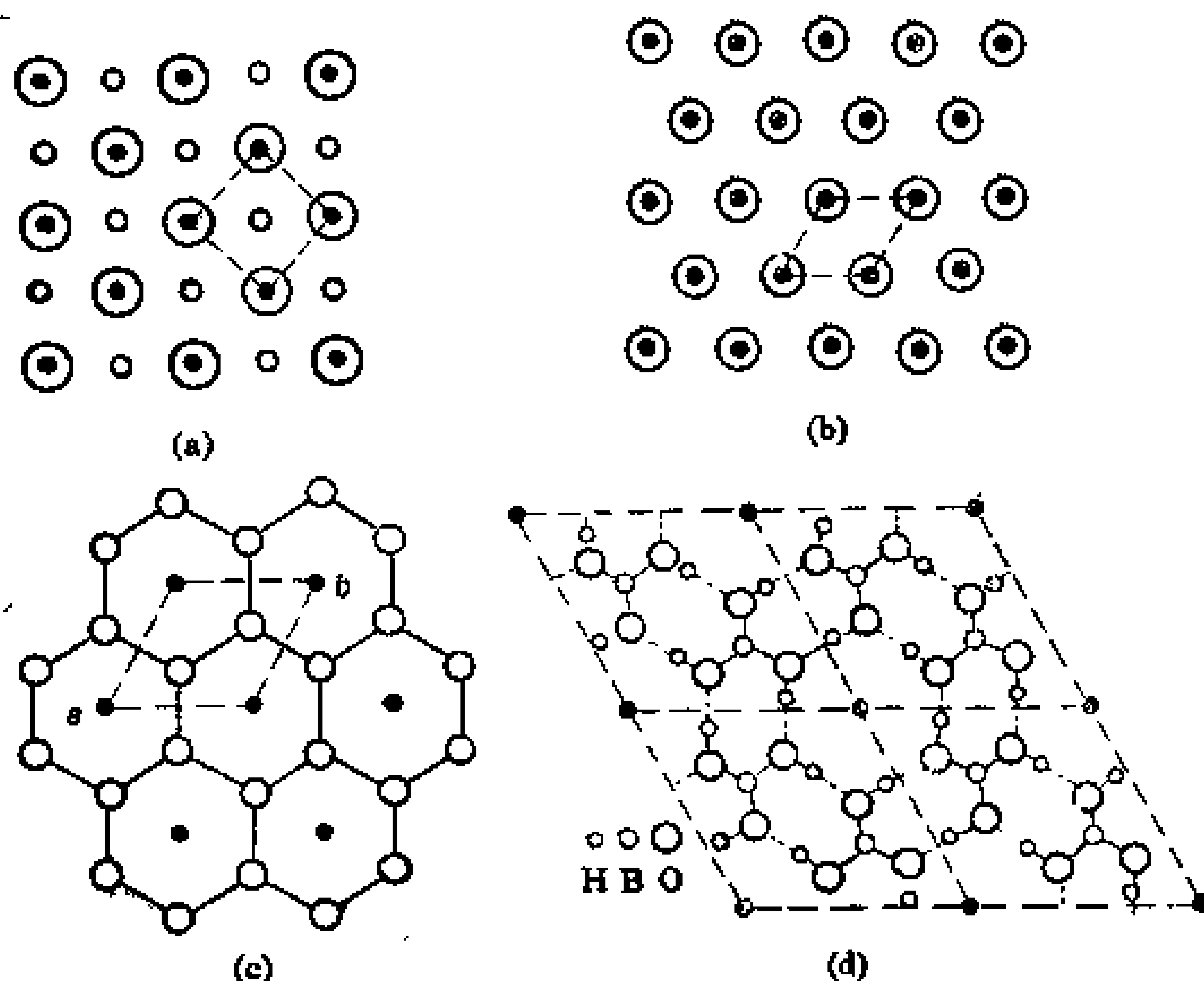


图 7-2　二维周期排列的结构及其点阵(图中黑点代表点阵点)
(a) NaCl (b) Cu (c)石墨 (d) $B(OH)_3$

和一个 Cl^-离子。这种只含一个阵点的点阵单位称为素单位，含一个以上阵点的点阵单位称为复单位。(b)为金属铜中某晶面上Cu原子的排布，一个Cu原子为一个结构基元，这个平面点阵单位也是素单位。(c)为层型的石墨结构，在每个六元碳原子环中心设一个阵点，平面点阵单位为素单位，含一个结构基元，显然结构基元代表两个碳原子和三个碳碳键。(d)为硼酸晶体中层型结构的一个层，每两个硼酸分子抽象成一个阵点，点阵单位也是素单位。

平面点阵单位共有四类，其中四方平面点阵单位有素单位和带心的复单位两种，所以共有五种平面点阵单位。六方平面点阵单位是一种特殊的平行四边形单位，$\widehat{ab}=120°$、$|a|=|b|$，虚线部分的表示是为说明六方平面点阵单位的特殊性(平面点阵单位只能是平行四边形，不可能是六边形)。在图 7-3 中示出了四类形状的五种平面点阵单位。

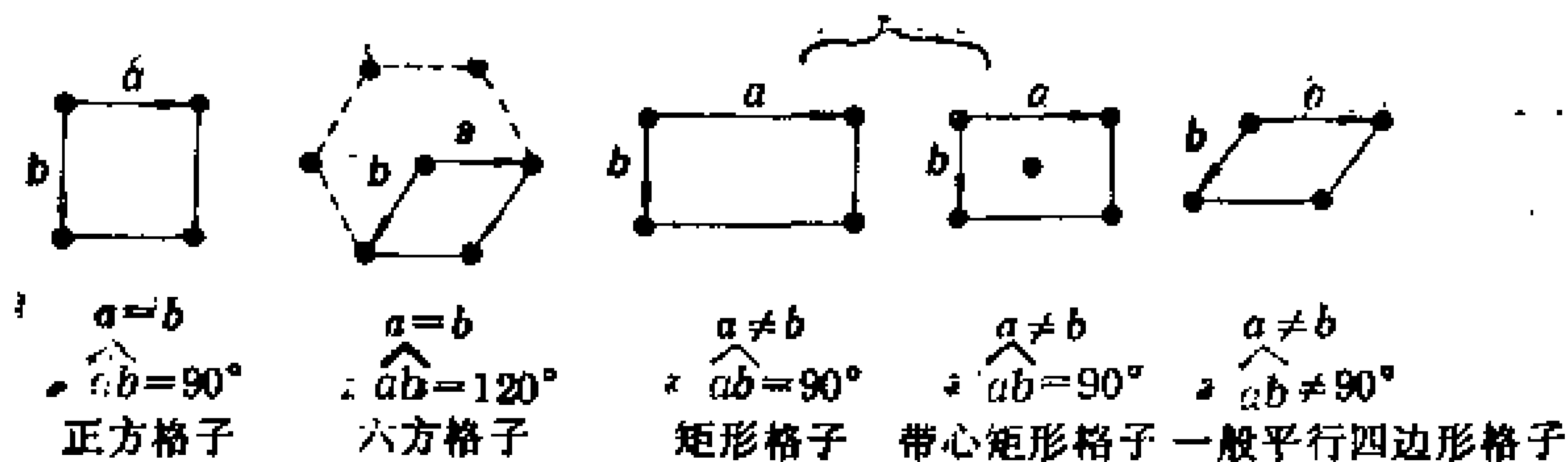


图 7-3 四种形状五种型式的平面格子正当单位

图 7-2 中(a)就是正方点阵单位；(b)和(c)为六方平面点阵单位。

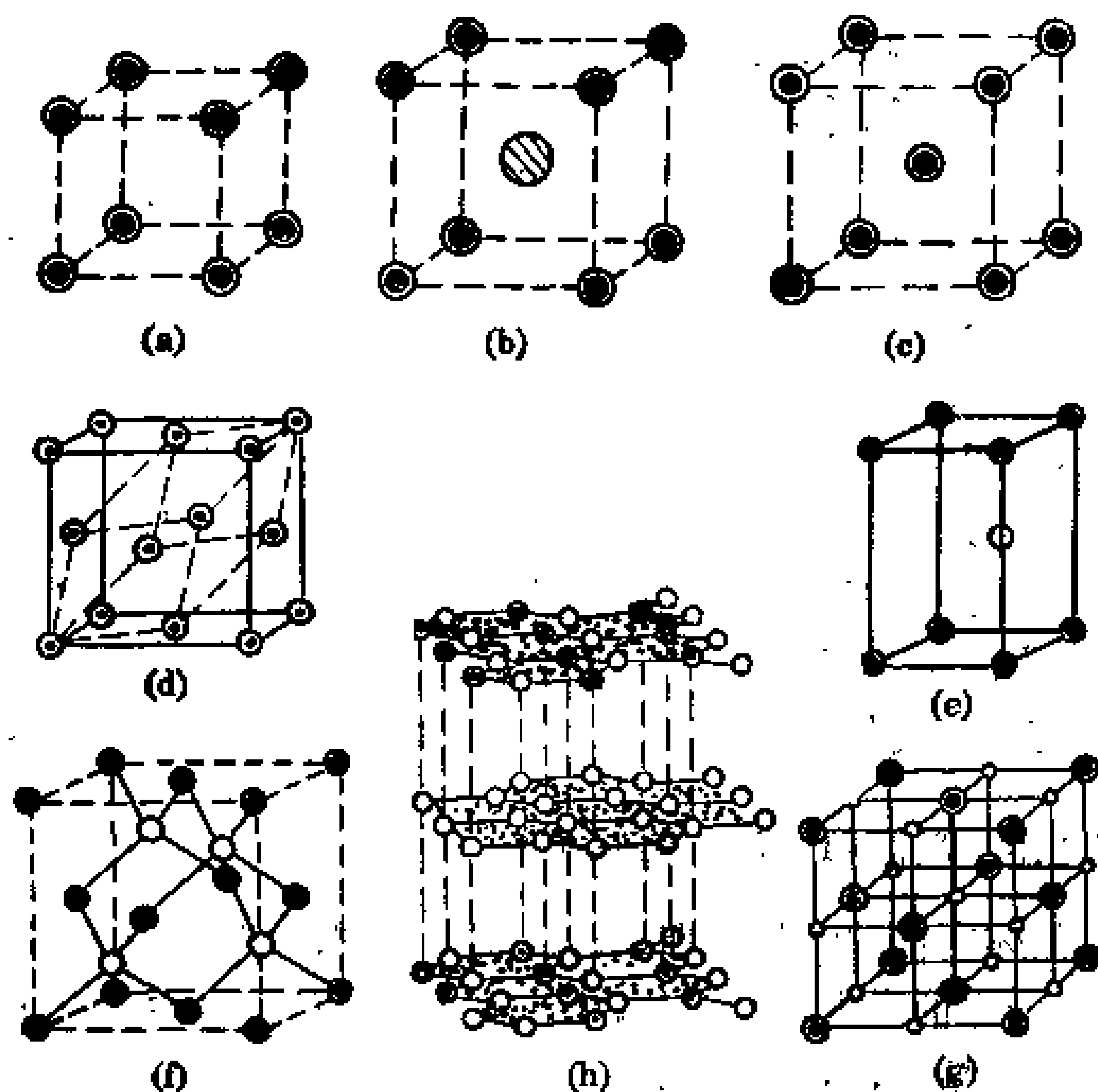


图 7-4 三维周期排列的结构及其点阵(黑点代表点阵点)
(a) Po (b) CsCl (c) Na (d) Cu (e) Mg
(f) 金刚石 (g) NaCl (h)石墨

在图 7-4 中示出了一些晶体的三维周期性结构排列和对应的空间点阵单位。(a)为金属钋的结构，一个 Po原子为一个结构基

元。三维空间点阵有三个不同方向上的基本向量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$和$\boldsymbol{c}$，由这三个基本向量平移后可得三维空间内一组无限伸展的点，即为空间点阵，可用三维平移群表示$\boldsymbol{T}_{m,n,p}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}, m, n, p=0, \pm1, \pm2, \cdots$。以这三个基本向量为边，可构成一平行六面体单位，空间点阵被划分成多个并置的平行六面体单位，这种单位称为空间点阵单位。可见金属钋晶体对应的空间点阵单位是一种素单位，只含一个阵点，即对应一个Po原子。(b) 为CsCl晶体结构，一个结构基元包括一个Cs^+离子和一个Cl^-离子，其空间点阵与金属钋类似，空间点阵单位也是素单位。(c)为金属钠的结构，一个Na原子为一个结构基元，空间点阵单位为复单位，含有两个阵点，即含两个结构基元。(d)为金属铜的结构，一个Cu原子为一个结构基元，空间点阵单位为复单位，每个空间点阵单位内含有四个阵点，即含四个结构基元。(e)为金属镁的结构，每两个Mg原子为一结构基元，空间点阵单位是素单位(平面六方点阵单位的柱体)。(f)为金刚石结构，每两个碳原子为一结构基元，空间点阵单位为复单位，含四个阵点(空间点阵单位与金属铜的类似)。(g)为NaCl晶体的结构，一个Na^+离子和一个Cl^-离子为一个结构基元，空间点阵单位与金刚石结构的空间点阵单位类似。(h)为石墨晶体的结构，其中四个碳原子为一个结构基元，它是一个素单位，与金属镁的点阵单位类似。

7.1.3 晶胞和空间点阵单位

按晶体内部的结构周期性，可将晶体"截分"成一个个大小相等、形状一样的基本重复单位，这些基本重复单位在空间三维方向能"并置"成晶体，它们便称为晶胞。由于"截分"或"并置"是按三个不同方向进行的，所以晶胞必然是平行六面体。晶胞所对应的点阵就是空间点阵单位，空间点阵单位的三条不平行单位向量就是晶胞的边长，如图7-4中(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)和(g)所示。

晶胞的划分是按晶体对称性划分的，所以晶胞所具有的对称

性应该与理想晶体外形上具有的对称性是一致的。因此，划分出的晶胞应该仍然具有理想晶体的对称元素。例如，图 7-4(d)金属铜的结构，若按虚线划分，可得素单位，这是否意味着晶胞划分的任意性呢？由于金属铜晶体宏观外形上具有四个不同方向的C_3轴，只有立方形晶胞才具有这些对称元素，而虚线表示的平行六面体不具备这些对称元素，所以为保留理想晶体外形上的对称性，晶胞应按立方体划分。还有些例子与微观对称元素有关(7.2.2)。

晶胞内含一个结构基元的称素晶胞，如图 7-4 中(a)、(b)、(e)；晶胞内含一个以上结构基元的称为复晶胞，如图 7-4 中(c)、(d)、(f)和(g)所示。

要完整表示出一个晶胞，可用晶胞参数和原子坐标表示。晶胞参数为晶胞三条边长 a、b 和 c(一般三个晶轴按右手定则关系安排，伸出右手，食指指向 x 方向，中指指 y 轴方向，大姆指指向 z 轴方向，原点在晶胞的一个顶点。$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 分别为 x、y、z 方向的单位向量)和三个夹角 α、β 和 γ(α 为 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 的夹角，β 为 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 的夹角、γ 为 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的夹角)。$a=b=c$、$\alpha=\beta=\gamma=90°$的晶胞为立方晶胞；$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$的为六方晶胞；$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$的为四方晶胞；$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°<120°$的为三方晶胞；$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$的为正交晶胞；$a\neq b\neq c$，$\alpha=\gamma=90°\neq\beta$的为单斜晶胞；$a\neq b\neq c$，$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$的为三斜晶胞，这七类晶胞就是七大晶系对应的七类晶胞，参考表 7-3。

除了晶胞参数以外，还必然明确晶胞内原子或分子的种类、数量及它们的位置。晶胞中原子的坐标参数是用该原子在 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 三个晶轴上的截距表示，并以 a、b、c 为三个晶轴方向的单位长度表示。例如图 7-4(g)中 NaCl 晶体晶胞含四个 Na^+和四个Cl^-离子，它们的原子分数坐标为

$$Na^+:\ \frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;0,0,\ \frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}$$

$$Cl^+:\ 0,0,0;\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,\ \frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}$$

晶胞中(x,y,z)处原子离晶胞原点的向量为

$$r = xa + yb + zc \tag{7-2}$$

其中 x,y,z 值即为原子的分数坐标。

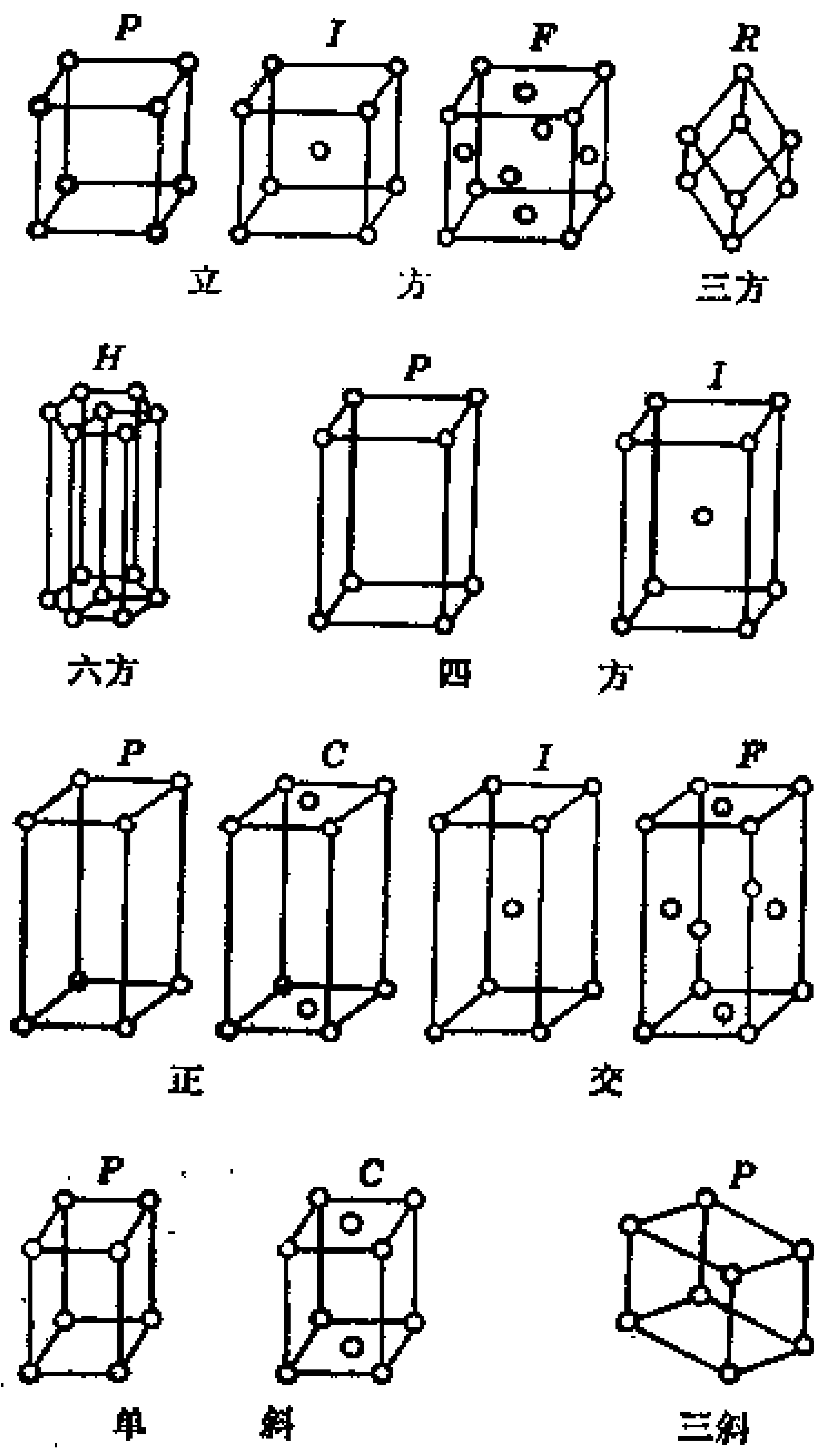


图 7-5 十四种空间点阵型式

晶胞形状有七类，由于可以存在复晶胞，所以对应的微观空间点阵单位(或称空间点阵型式)则共有十四种。图 7-5 为十四种空间点阵单位示意图。例如立方晶胞对应的点阵单位有立方面心点阵单位(cF)，立方体心(cI)和立方简单(cP)三种。它们中各阵点的坐标和原子分数坐标同样定义。由图可见，正交晶系的晶胞对

应的点阵单位可以有正交底心(oC)，但是立方晶系对应的空间点阵单位则无底心式的。这是因为：若存在立方底心，则无四个C_3轴，晶胞的划分必须保留立方晶系的对称性，所以没有立方底心点阵单位。同样四方晶系不存在四方底心点阵单位，因为若存在四方底心，该点阵单位就不是最小的四方体(读者可自行证明)。《晶体学国际表》中，将三方晶体按六方晶胞形状表达空间点阵单位，素单位为(hP)，复单位记为(hR)，有三个阵点，它们的坐标为0,0,0；$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，$\frac{1}{3}$；$\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$，$\frac{2}{3}$。它的体积为三方素单位的三倍。表7-1是十四种空间点阵单位的型式与符号。

表 7-1　14种空间点阵型式

记　号	晶　系	晶胞参数的限制	空间点阵型式	
a	三斜	——	aP	简单三斜
m	单斜	$\alpha=\gamma=90^\circ$	mP $mC(mA, mI)$	简单单斜 C心单斜
o	正交	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	oP $oC(oA, oB)$ oI oF	简单正交 C心正交 体心正交 面心正交
h	三方	$a=b$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	hP hR	简单六方 R心六方
	六方		hP	简单六方
t	四方	$a=b$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	tP tI	简单四方 体心四方
c	立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	cP cI cF	简单立方 体心立方 面心立方

由上面的讨论可见，晶体的结构和对应的点阵之间存在下面的关系：

实际晶体	晶体	晶胞	晶面	晶棱	结构基元
抽象结构	点阵	空间点阵单位	平面点阵	直线点阵	阵点

7.2 晶体结构的对称性

7.2.1 晶体的对称元素和对称操作

晶体的对称元素和对称操作可以分成两大类：一类是理想晶体外形的对称性，是一种有限图形的对称性，和分子的对称性有很多相似之处，称为晶体的宏观对称性；另一类是晶体微观点阵结构的对称性，称为晶体的微观对称性。

晶体的宏观对称性和分子的对称性类似，存在旋转操作和旋转轴；反映操作和镜面；反演操作和对称中心；旋转倒反操作和反轴(或旋转反映操作和映轴)四类对称操作和对称元素。由于晶体的对称操作受到晶体微观上点阵结构的限制，使晶体中对称轴的轴次只可能有1、2、3、4、6 五种轴次。这可用下面方法加以证明。

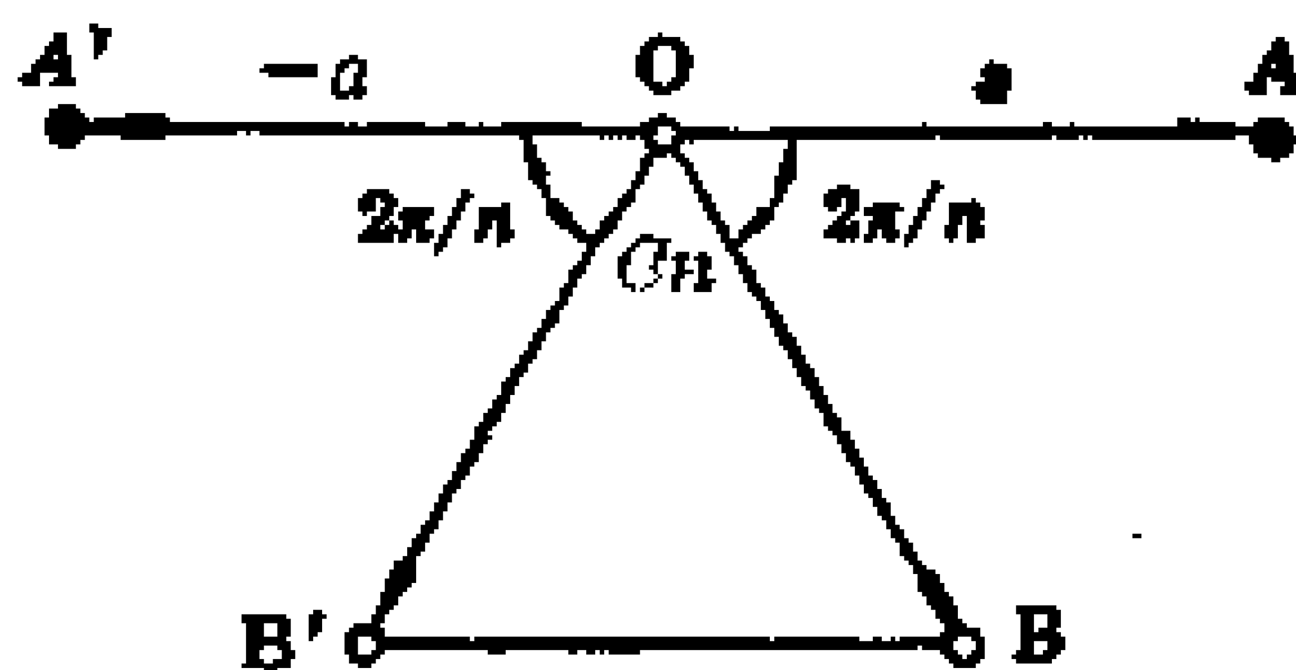


图 7-6 点阵中旋转轴的限制情况

设晶体中有一个 n 次旋转轴通过阵点 O，与该旋转轴垂直的平面点阵中与 O 点相邻阵点为 A，它们的间距为a，根据点阵定义必存在 A'点，与 O 点相距为 a。见图 7-6 所示。由于存在 n 次旋转轴，旋转$\frac{2\pi}{n}$或$-\frac{2\pi}{n}$后点阵必然复原，因此必有阵点 B 和 B'存在，由于$\overline{BB'} /\!/ \overline{AA'}$，所以连接 B 和 B'的向量 $\boldsymbol{BB'}$必然属于平移群 $m\boldsymbol{a}$，$m=0,\pm1,\pm2\cdots$，则下式成立

$$\boldsymbol{BB'}=m\boldsymbol{a}$$

从图中可见

$$|BB'|=2|OB|\cos\frac{2\pi}{n}=2a\cos\frac{2\pi}{n}$$

即 $$ma=2a\cos\frac{2\pi}{n}$$

由于 $\cos\theta$ 的值在 -1 至 1 之间，所以

$$-2\leqslant m\leqslant 2$$

即 $$m=0,\pm1,\pm2,\ 2\cos\frac{2\pi}{n}=0,\ \pm1,\ \pm2$$

得到相应的值 $n=1$、2、3、4、6。晶体的独立宏观对称元素只有八种：c_1、c_2、c_3、c_4、c_6、σ、i 和 I_4。

晶体的微观点阵结构是无限结构，存在平移操作。平移操作的存在，以及平移操作与旋转操作、反映操作的结合，使晶体的微观对称操作又增加三种（宏观对称操作是点操作，微观对称操作没有这个特点）。

平移操作可用平移群表示 $T_{m,n,p}=ma+nb+pc$，m、n、$p=0$，±1，±2，…，对应的对称元素就是点阵。

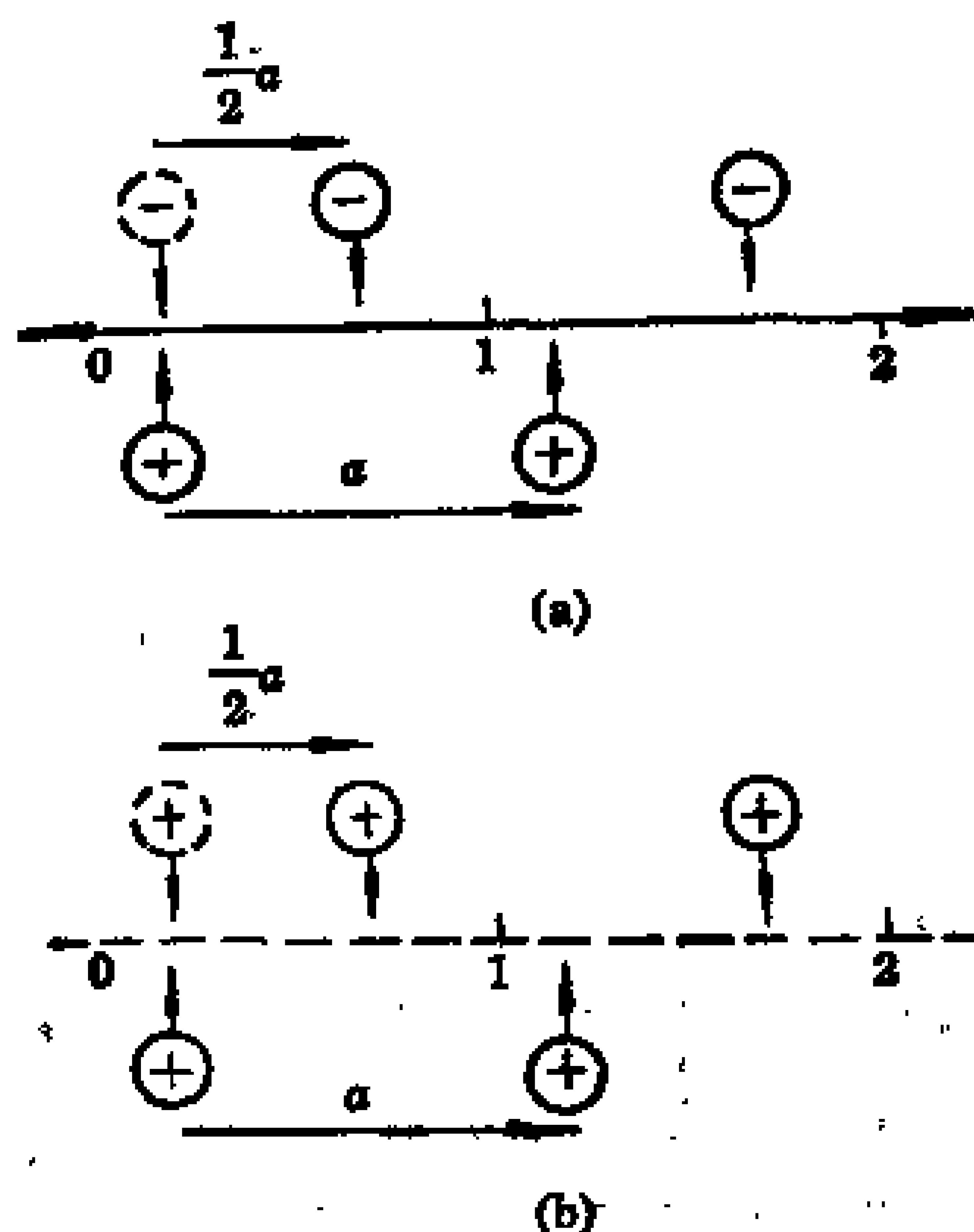


图 7-7 (a) 2_1螺旋轴 (b) a滑移面

螺旋旋转操作和螺旋轴 n_m。螺旋轴对应的螺旋旋转操作是旋转和平移的联合对称操作，其基本操作是绕轴旋转 $2\pi/n$ 后，接着

沿轴方向平移 m/n 个和轴的方向平行的单位矢量。例如 2_1 轴的基本操作是绕轴转 180°，再沿轴方向平移 1/2 个单位向量。图7-7（a）示出了 2_1轴的基本操作过程。

滑移操作和滑移面。滑移面的基本操作是反映和平移的联合操作。例如 a 滑移面的基本操作是按该面反映后，再沿 x 轴方向滑移 $a/2$。图 7-7(b)示出 a 滑移面对应的操作过程。b 滑移面滑移方向在纸平面垂直于 x 方向，滑移 $b/2$；c 滑移面滑移$c/2$并且与 x，y方向垂直；n 滑移面滑移$(b+c)/2$；d 滑移面滑移$(b+c)/4$。

表 7-2 晶体结构中可能存在的对称元素

对称元素类型	书写记号	图示记号	
点阵	T		
对称中心	$\bar{1}$	○	
镜面	m	垂直纸面	在纸面内
滑移面	a,b,c	在纸面内滑移 离开纸面滑移	箭头表示滑移方向
	n		
	d		
旋转轴	2 3 4 6		
螺旋轴	2_1 3_1, 3_2 4_1, 4_2, 4_3 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5		
反轴	$\bar{2}$ $\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{6}$		

表 7-2 列出了晶体中可能存在的对称元素类型、书写记号和图示记号。

在 NaCl 晶体中，存在无数个二重螺旋轴和 a 滑移面也存在着和二维点阵结构对应的平移群向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$，如图 7-8 所示。图中按水平的二重螺旋轴旋转 180°、平移 $\boldsymbol{b}/2$，图形得到复原。按 a 滑移面操作，图形也复原。若进行平移操作 $m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}$，图形同样复原。平移操作的存在要求结构是无限的，实际晶体中原子数目是有限的，但由于原子数目很多，完全可用理想化的点阵结构描述。

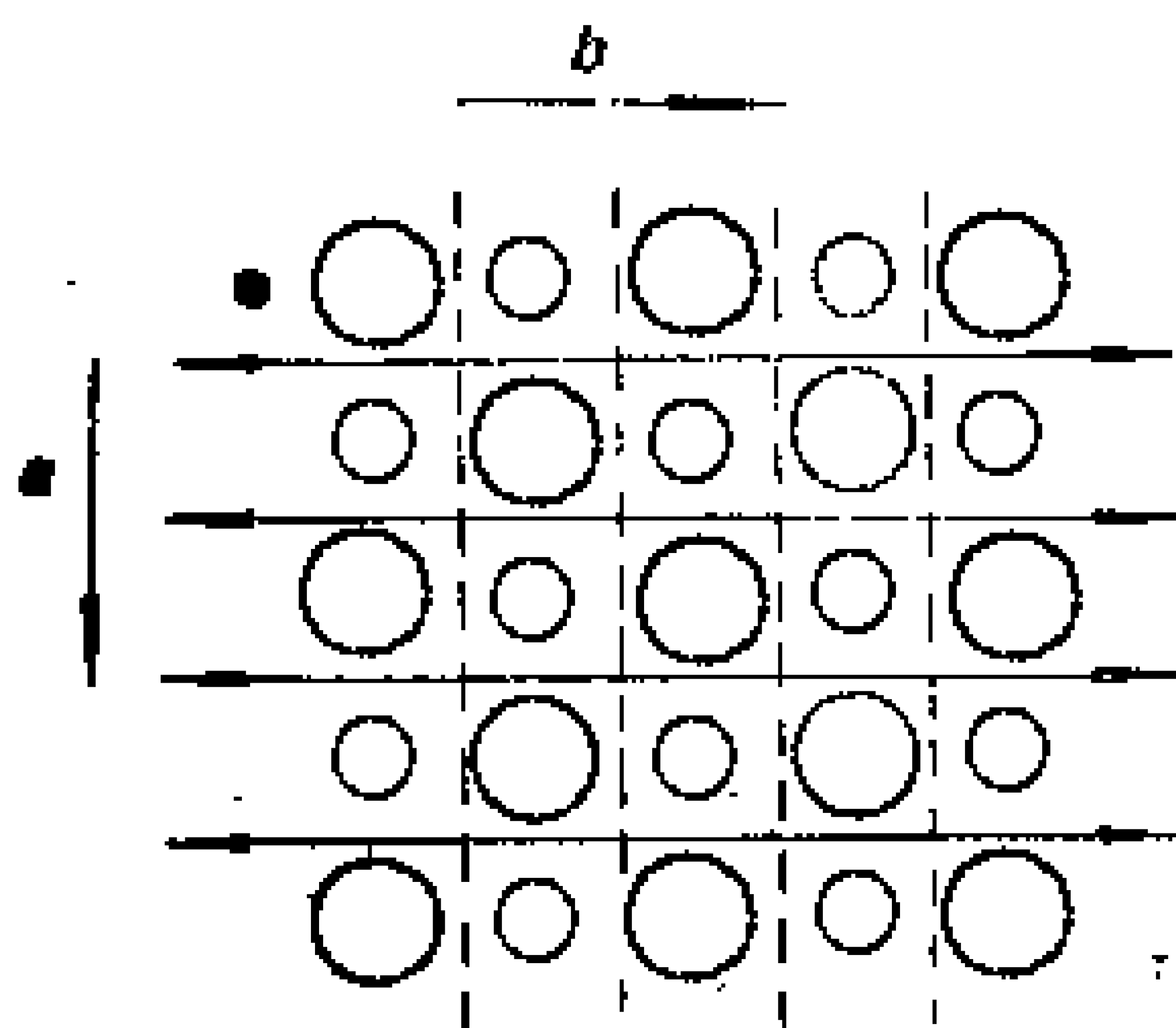


图 7-8 NaCl 晶体中存在的 2_1 螺旋轴和 a 滑移面

7.2.2 晶系和晶体学点群

根据晶体的宏观对称，可将晶体分为七大晶系，每种晶系都有它自己的特征对称元素，所以特征对称元素是划分晶系的标准。表 7-3 列出了七大晶系的特征对称元素，晶胞类型以及晶体中三个晶轴的方向。按对称性从高到低划分晶系，即从表 7-3 自上而下寻找晶体有无这类特征对称元素。例如理想晶体的外形上若存在 4 个 C_3 轴，则晶体为立方晶系，其中的晶胞为立方晶胞；若没有 4 个 C_3 轴，而存在 C_6 或 I_6（只要有 C_3 和 σ_h，必存在 I_6），则为六方晶系，内部晶胞为六方晶胞；若没有 4 个 C_3 轴，也没有 C_6 和 I_6，而存在 C_4 或 I_4，则为四方晶系，内部晶胞为四方晶胞，依此类推。从晶系的划分可见，晶胞保留了晶体对称性的原因所在。

从晶体的特征对称元素可划分为七大晶系。若将晶体的全部对称元素找出，进一步得到晶体的全体独立的宏观对称操作，这些对称操作的集合构成了晶体的点群（点操作群）。这种集合共有32种，称为 32 个晶体学点群。表 7-4 为 32 个晶体学点群表，熊夫利

符号的意义和分子点群相同，其中点群的国际记号意义参考表7-5。

表 7-3 晶系的划分和选晶轴的方法*

晶系	特征对称元素	晶胞类型	选晶轴的方法
立方	4个按立方体的对角线取向的三重旋转轴	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	4个三重轴和立方体的4个对角线平行，立方体的3个互相垂直的边即为a、b、c的方向。a、b、c与三重轴的夹角为54°44′
六方	六重对称轴	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	c∥六重对称轴 a、b∥二重轴或⊥对称面或选a、b⊥c的恰当的晶棱
四方	四重对称轴	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	c∥四重对称轴 a、b∥二重轴或⊥对称面或a、b选⊥c的晶棱
三方	三重对称轴	菱面体晶胞 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma<120°\neq 90°$	a、b、c选3个与三重轴交成等角的晶棱
		六方晶胞 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$	c∥三重轴 a、b∥二重轴或⊥对称面或a、b选⊥c的晶棱
正交	2个互相垂直的对称面或三个互相垂直的二重对称轴	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a、b、c∥二重轴或⊥对称面
单斜	二重对称轴或对称面	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90\neq\beta$	b∥二重轴或⊥对称面 a、c选⊥b的晶棱
三斜	无	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$	a、b、c选三个不共面的晶棱

*表中对称轴包括旋转轴、反轴和螺旋轴；对称面包括镜面和滑移面。

表 7-4 32个晶体学点群

晶系	点群			对称元素*	实例
	序号	熊夫利记号	国际记号		
三斜	1	C_1	1	—	$Al_4Si_2O_5(OH)$(高岭土)
	2	C_i	$\bar{1}$	i	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
单斜	3	C_2	2	C_2	$BiPO_4$
	4	C_s	m	σ	KNO_2
	5	C_{2h}	$2/m$	σ, C_2, i	$KAlSi_3O_8$
正交	6	D_2	222	$3C_2$	HIO_3
	7	C_{2v}	$mm2$	C_2, 2σ	$NaNO_2$
	8	D_{2h}	mmm	$3C_2$, 3σ, i	Mg_2SiO_4
四方	9	C_4	4	C_4	$I(NH)C(CH_2)_2COOH$
	10	S_4	$\bar{4}$	I_4	BPO_4
	11	C_{4h}	$4/m$	C_4, σ, i	$CaWO_4$
	12	D_4	422	C_4, $4C_2$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$
	13	D_{4v}	$4mm$	C_4, 4σ	$BaTiO_3$
	14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	I_4, 2σ, $2C_2$	KH_2PO_4
	15	D_{4h}	$4/mmm$	C_4, 5σ, $4C_2$, i	TiO_2(金红石)
三方	16	C_3	3	C_3	Ni_3TeO_6
	17	C_{3i}	$\bar{3}$	C_3, i	$FeTiO_2$
	18	D_3	32	C_3, $3C_2$	α-SiO_2(石英)
	19	C_{3v}	$3m$	C_3, 3σ	$LiNbO_3$
	20	D_{3d}	$\bar{3}m$	C_3, 3σ, $3C_2$, i	α-Al_2O_3
六方	21	C_6	6	C_6	$NaAlSiO_4$
	22	C_{3h}	$\bar{6}$	$I_6(C_3, \sigma)$	$Pb_5Ge_3O_{11}$
	23	C_{6h}	$6/m$	C_6, σ, i	$Ca_5(PO_4)_3F$
	24	D_6	622	C_6, $6C_2$	$LaPO_4$
	25	C_{6v}	$6mm$	C_6, 6σ	ZnO
	26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$I_6(C_3,\sigma)$, 3σ, $3C_2$	$CaCO_3$(方解石)
	27	D_{6h}	$6/mmm$	C_6, 7σ, $6C_2$, i	$BaTiSi_3O_9$
立方	28	T	23	$4C_3$, $3C_2$	$NaClO_3$
	29	T_h	$m3$	$4C_3$, 3σ, $3C_2$, i	FeS_2
	30	O	432	$4C_3$, $3C_4$, $6C_2$	β-Mn
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$4C_3$, $3I_4$, 6σ	ZnS
	32	O_h	$m3m$	$4C_3$, $3C_4$, 9σ, $6C_2$, i	$NaCl$

*对称元素符号前的数字代表对称元素的数目，未注数字的表示为1。

表 7-5 国际记号中三个位置代表的方向

晶系	三个位置所代表的方向		
	1	2	3
立方晶系	a	$a+b+c$	$a+b$
六方晶系	c	a	$2a+b$
四方晶系	c	a	$a+b$
三方晶系	$a+b+c$	$c-b$	—
三方晶系(取六方晶胞)	c	a	—
正交晶系	a	b	c
单斜晶系	b	—	—
三斜晶系	—	—	—

晶体的种类有成千上万种，理想晶体的外形也有很多种，按特征对称元素划分，可以有七大晶系，对应有七种形状的晶胞；按对称操作群划分，只有 32 个晶体学点阵。

7.2.3 空间群

晶体按宏观对称操作群划分，有 32 个晶体学点群，按晶体的点阵结构的微观对称操作群划分，可以有 230 个空间群。表 7-6 为空间群记号。例如 $D_{2h}^{16}-P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$ 中 D_{2h}^{16} 为空间群的熊夫利记号，该空间群属于 D_{2h} 点群。后面一组符号中 P 表示简单点阵(正交简单点阵型式)，其余三个记号表示晶体中三个方向的对称性，这些方向的规定已列于表 7-5 中，这是该空间群的国际记号。$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$表示晶体为正交晶系简单点阵型式，$\frac{2_1}{n}$表示平行于 a 方向有 2_1 轴，垂直于 a 方向有 n 滑移面；$\frac{2_1}{m}$表示平行于 b 方向有 2_1 轴，垂直于 b 方向有镜面(晶体对称性中常用 m 代替 σ)；$\frac{2_1}{a}$表示平行于 c 方向有 2_1 轴，垂直于 c 方向有 a 滑移面。此外从表中可见，属于 D_{2h}点群的空间群共有 25 个。

表 7-6　230 个空间群的记号

C_1^1	$P1$	
C_i^1	$P\bar{1}$	
C_s^1	Pm	
C_s^2	Pc	
C_s^3	Cm	
C_s^4	Cc	
C_2^1	$P2$	
C_2^2	$P2_1$	
C_2^3	$C2$	
C_{2h}^1	$P\frac{2}{m}$	
C_{2h}^2	$P\frac{2_1}{m}$	
C_{2h}^3	$C\frac{2}{m}$	
C_{2h}^4	$P\frac{2}{c}$	
C_{2h}^5	$P\frac{2_1}{c}$	
C_{2h}^6	$C\frac{2}{c}$	
C_{2v}^1	$Pmm2$	Pmm
C_{2v}^2	$Pmc2_1$	Pmc
C_{2v}^3	$Pcc2$	Pcc
C_{2v}^4	$Pma2$	Pma
C_{2v}^5	$Pca2_1$	Pca
C_{2v}^6	$Pnc2$	Pnc

C_{2v}^7	$Pmn2_1$	Pmn
C_{2v}^8	$Pba2$	Pba
C_{2v}^9	$Pna2_1$	Pna
C_{2v}^{10}	$Pnn2$	Pnn
C_{2v}^{11}	$Cmm2$	Cmm
C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	Cmc
C_{2v}^{13}	$Ccc2$	Ccc
C_{2v}^{14}	$Amm2$	Amm
C_{2v}^{15}	$Abm2$	Abm
C_{2v}^{16}	$Ama2$	Ama
C_{2v}^{17}	$Aba2$	Aba
C_{2v}^{18}	$Fmm2$	Fmm
C_{2v}^{19}	$Fdd2$	Fdd
C_{2v}^{20}	$Imm2$	Imm
C_{2v}^{21}	$Iba2$	Iba
C_{2v}^{22}	$Ima2$	Ima
D_2^1	$P222$	
D_2^2	$P222_1$	
D_2^3	$P2_12_12$	
D_2^4	$P2_12_12_1$	
D_2^5	$C222_1$	
D_2^6	$C222$	
D_2^7	$F222$	
D_2^8	$I222$	
D_2^9	$I2_12_12_1$	

D_{2h}^1	$P\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$Pmmm$
D_{2h}^2	$P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$	$Pnnn$
D_{2h}^3	$P\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$Pccm$
D_{2h}^4	$P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$	$Pban$
D_{2h}^5	$P\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	$Pmma$
D_{2h}^6	$P\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$	$Pnna$
D_{2h}^7	$P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$	$Pmna$
D_{2h}^8	$P\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	$Pcca$
D_{2h}^9	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{a}\frac{2}{m}$	$Pbam$
D_{2h}^{10}	$P\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{c}\frac{2}{n}$	$Pccn$
D_{2h}^{11}	$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$	$Pbcm$
D_{2h}^{12}	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$Pnnm$
D_{2h}^{13}	$P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$	$Pmmn$
D_{2h}^{14}	$P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$	$Pbcn$
D_{2h}^{15}	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$	$Pbca$
D_{2h}^{16}	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$	$Pnma$
D_{2h}^{17}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$	$Cmcm$
D_{2h}^{18}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{a}$	$Cmca$

（续表）

符号	完全符号	简略符号
D_{2h}^{19}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$Cmmm$
D_{2h}^{20}	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$Cccm$
D_{2h}^{21}	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	$Cmma$
D_{2h}^{22}	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	$Ccca$
D_{2h}^{23}	$F\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$Fmmm$
D_{2h}^{24}	$F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$	$Fddd$
D_{2h}^{25}	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$Immm$
D_{2h}^{26}	$I\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$	$Ibam$
D_{2h}^{27}	$I\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$	$Ibca$
D_{2h}^{28}	$I\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$	$Imma$
S_4^1	$P\bar{4}$	
S_4^2	$I\bar{4}$	
C_4^1	$P4$	
C_4^2	$P4_1$	
C_4^3	$P4_2$	
C_4^4	$P4_3$	
C_4^5	$I4$	
C_4^6	$I4_2$	
C_{4h}^1	$P\frac{1}{m}$	
C_{4h}^2	$P\frac{4_2}{m}$	
C_{4h}^3	$P\frac{4}{n}$	
C_{4h}^4	$P\frac{4_2}{n}$	
C_{5h}^4	$I\frac{4}{m}$	
C_{4h}^6	$I\frac{4_1}{a}$	
D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	
D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	
D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	
D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$	
D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$	
D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$	
D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$	
D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$	
D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	
D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	
D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	
D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$	
C_{4v}^1	$P4mm$	$P4mm$
C_{4v}^2	$P4bm$	$P4bm$
C_{4v}^3	$P4_2cm$	$P4cm$
C_{4v}^4	$P4_2nm$	$P4nm$
C_{4v}^5	$P4cc$	$P4cc$
C_{4v}^6	$P4nc$	$P4nc$
C_{4v}^7	$P4_2mc$	$P4mc$
C_{4v}^8	$P4_2bc$	$P4bc$
C_{4v}^9	$I4mm$	$I4mm$
C_{4v}^{10}	$I4cm$	$I4cm$
C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$I4md$
C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$I4cd$
D_4^1	$P422$	$P42$
D_4^2	$P42_12$	$P42_1$
D_4^3	$P4_122$	$P4_12$
D_4^4	$P4_12_12$	$P4_12_1$
D_4^5	$P4_222$	$P4_22$
D_4^6	$P4_22_12$	$P4_22_1$
D_4^7	$P4_322$	$P4_32$
D_4^8	$P4_32_12$	$P4_32_1$
D_4^9	$I422$	$I42$
D_4^{10}	$I4_122$	$I4_12$
D_{4h}^1	$P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}mm$
D_{4h}^2	$P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}cc$
D_{4h}^3	$P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}bm$
D_{4h}^4	$P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}nc$
D_{4h}^5	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}bm$
D_{4h}^6	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}nc$
D_{4h}^7	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}mm$

（续表）

D_{4h}^{8}	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}cc$
D_{4h}^{9}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}mc$
D_{4h}^{10}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}cm$
D_{4h}^{11}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}bc$
D_{4h}^{12}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}nm$
D_{4h}^{13}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}bc$
D_{4h}^{14}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}nm$
D_{4h}^{15}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}mc$
D_{4h}^{16}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}cm$
D_{4h}^{17}	$I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$I\frac{4}{m}mm$
D_{4h}^{18}	$I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$I\frac{4}{m}cm$
D_{4h}^{19}	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$	$I\frac{4}{a}md$
D_{4h}^{20}	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$	$I\frac{4}{a}cd$
C_3^1	$P3$	
C_3^2	$P3_1$	
C_3^3	$P3_2$	
C_3^4	$R3$	
C_{3i}^1	$P\bar{3}$	
C_{3i}^2	$R\bar{3}$	

C_{3v}^1	$P3m1$	$P3m$
C_{3v}^2	$P31m$	
C_{3v}^3	$P3c1$	$P3c$
C_{3v}^4	$P31c$	
C_{3v}^5	$R3m$	
C_{3v}^6	$R3c$	
D_3^1	$P312$	$P32$
D_3^2	$P321$	
D_3^3	$P3_112$	$P3_12$
D_3^4	$P3_121$	
D_3^5	$P3_212$	$P3_22$
D_3^6	$P3_221$	
D_3^7	$R32$	
D_{3d}^1	$P\bar{3}1\frac{2}{m}$	$P\bar{3}1m$
D_{3d}^2	$P\bar{3}1\frac{2}{c}$	$P\bar{3}1c$
D_{3d}^3	$P\bar{3}\frac{2}{m}1$	$P\bar{3}m$
D_{3d}^4	$P\bar{3}\frac{2}{c}1$	$P\bar{3}c$
D_{3d}^5	$R\bar{3}\frac{2}{m}$	$R\bar{3}m$
D_{3d}^6	$R\bar{3}\frac{2}{c}$	$R\bar{3}c$
C_{3h}^1	$P\bar{6}$	
C_6^1	$P6$	
C_6^2	$P6_1$	

C_6^3	$P6_5$	
C_6^4	$P6_2$	
C_6^5	$P6_4$	
C_6^6	$P6_3$	
C_{6h}^1	$P\frac{6}{m}$	
C_{6h}^2	$P\frac{6_3}{m}$	
D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	
D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	
D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	
D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	
C_{6v}^1	$P6mm$	$P6mm$
C_{6v}^2	$P6cc$	$P6cc$
C_{6v}^3	$P6_3cm$	$P6cm$
C_{6v}^4	$P6_3mc$	$P6mc$
D_6^1	$P622$	$P62$
D_6^2	$P6_122$	$P6_12$
D_6^3	$P6_522$	$P6_52$
D_6^4	$P6_222$	$P6_22$
D_6^5	$P6_422$	$P6_42$
D_6^6	$P6_322$	$P6_32$
D_{6h}^1	$P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{6}{m}mm$
D_{6h}^2	$P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{6}{m}cc$

（续表）

C_{6h}^3	$P\frac{6_3}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{6}{m}cm$
D_{6h}^4	$P\frac{6_3}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{6}{m}mc$
T^1	$P23$	
T^2	$F23$	
T^3	$I23$	
T^4	$P2_13$	
T^5	$I2_13$	
T_h^1	$P\frac{2}{m}\bar{3}$	$Pm3$
T_h^2	$P\frac{2}{n}\bar{3}$	$Pn3$
T_h^3	$F\frac{2}{m}\bar{3}$	$Fm3$
T_h^4	$F\frac{2}{d}\bar{3}$	$Fd3$
T_h^5	$I\frac{2}{m}\bar{3}$	$Im3$

T_h^6	$P\frac{2_1}{a}\bar{3}$	$Pa3$
T_h^7	$I\frac{2_1}{a}\bar{3}$	$Ia3$
T_d^1	$P\bar{4}3m$	
T_d^2	$F\bar{4}3m$	
T_d^3	$I\bar{4}3m$	
T_d^4	$P\bar{4}3n$	
T_d^5	$F\bar{4}3c$	
T_d^6	$I\bar{4}3d$	
O^1	$P432$	$P43$
O^2	$P4_232$	$P4_23$
O^3	$F432$	$F43$
O^4	$F4_132$	$F4_13$
O^5	$I432$	$I43$
O^6	$P4_332$	$P4_33$
O^7	$P4_132$	$P4_13$

O^3	$I4_132$	$I4_13$
O_h^1	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$Pm3m$
O_h^2	$P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{n}$	$Pn3n$
O_h^3	$P\frac{4_2}{m}\bar{3}\frac{2}{n}$	$Pm3n$
O_h^4	$P\frac{4_2}{n}\bar{3}\frac{2}{m}$	$Pn3m$
O_h^5	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$Fm3m$
O_h^6	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{c}$	$Fm3c$
O_h^7	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$	$Fd3m$
O_h^8	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{c}$	$Fd3c$
O_h^9	$I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$Im3m$
O_h^{10}	$I\frac{4_1}{a}\bar{3}\frac{2}{d}$	$Ia3d$

以 $C_{2h}^5-P\frac{2_1}{C}$为例分析属于该空间群的晶体的对称性。该空间群为单斜晶系简单点阵型式，在 b 轴方向存在 c_2轴，垂直于 b 轴存在镜面，还有对称中心；微观点阵结构中，在 b 轴方向存在 2_1轴，垂直于 b 轴存在 c 滑移面。图 7-9 为该点阵结构对称元素的分布。图中"。"代表对称中心，"ʜ"代表 2_1 轴，"$\frac{1}{4}$/"代表在$y=\frac{1}{4}$处与b轴方向垂直的 c 滑移面。图 7-10 示出该晶体中的等效点系，当 1 处有一个原子时，由于晶体对称性的要求，在晶体的 2、3、4 处也要有原子，这四个原子是由对称性联系的、等效的一组点，称为

等效点系(或等同点系)。若原子1的坐标为 x,y,z，则2,3,4的坐处标分别为 $\bar{x}$，$\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z;x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z;\bar{x},\bar{y},\bar{z}$。若原子1的坐标为0,0,0,则等效点只有两个0,0,0;0,$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$。晶体的等效点也可由有关系数据表中查得。

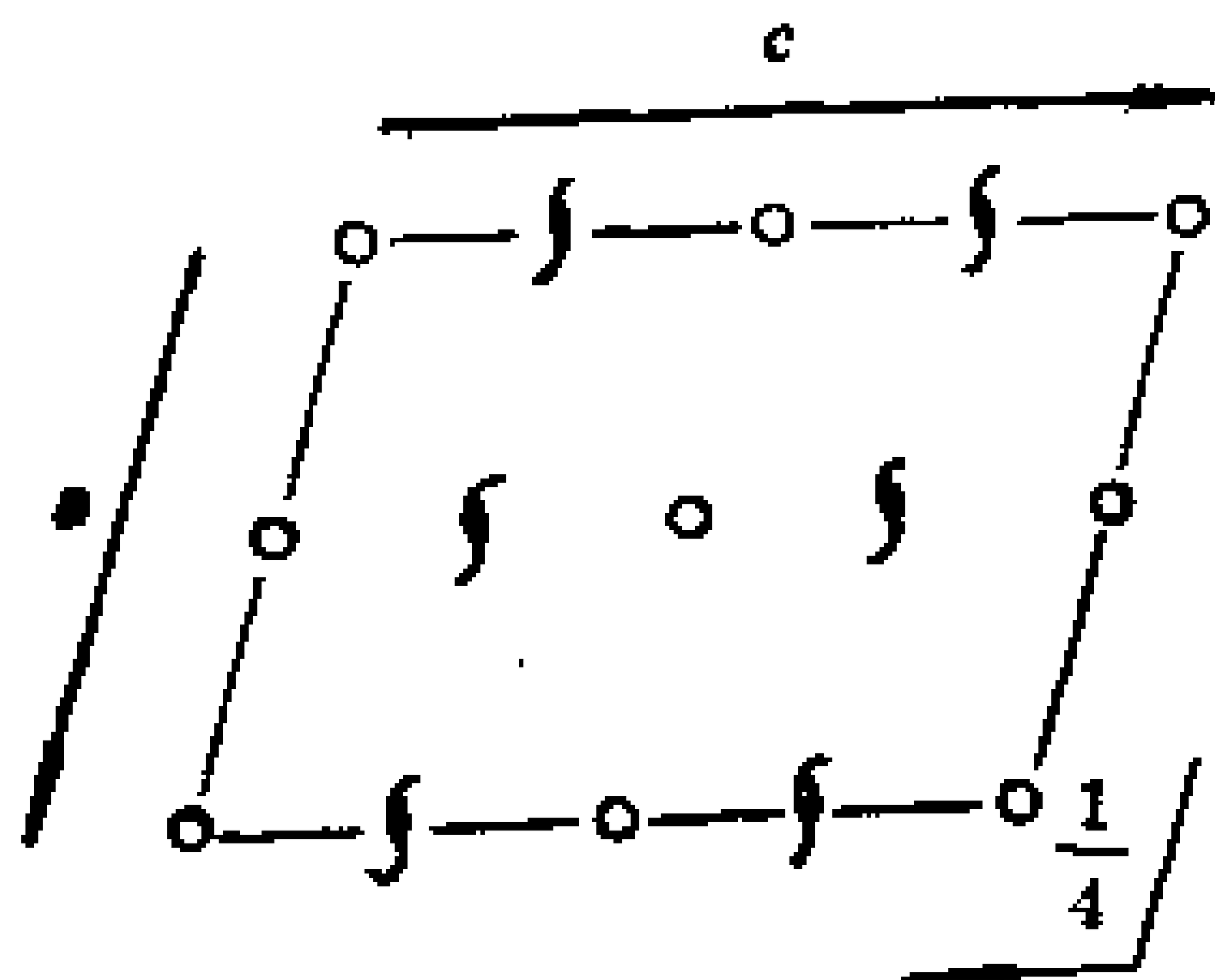


图 7-9 $C_{2h}^5-P\frac{2_1}{C}$对称元素分布图

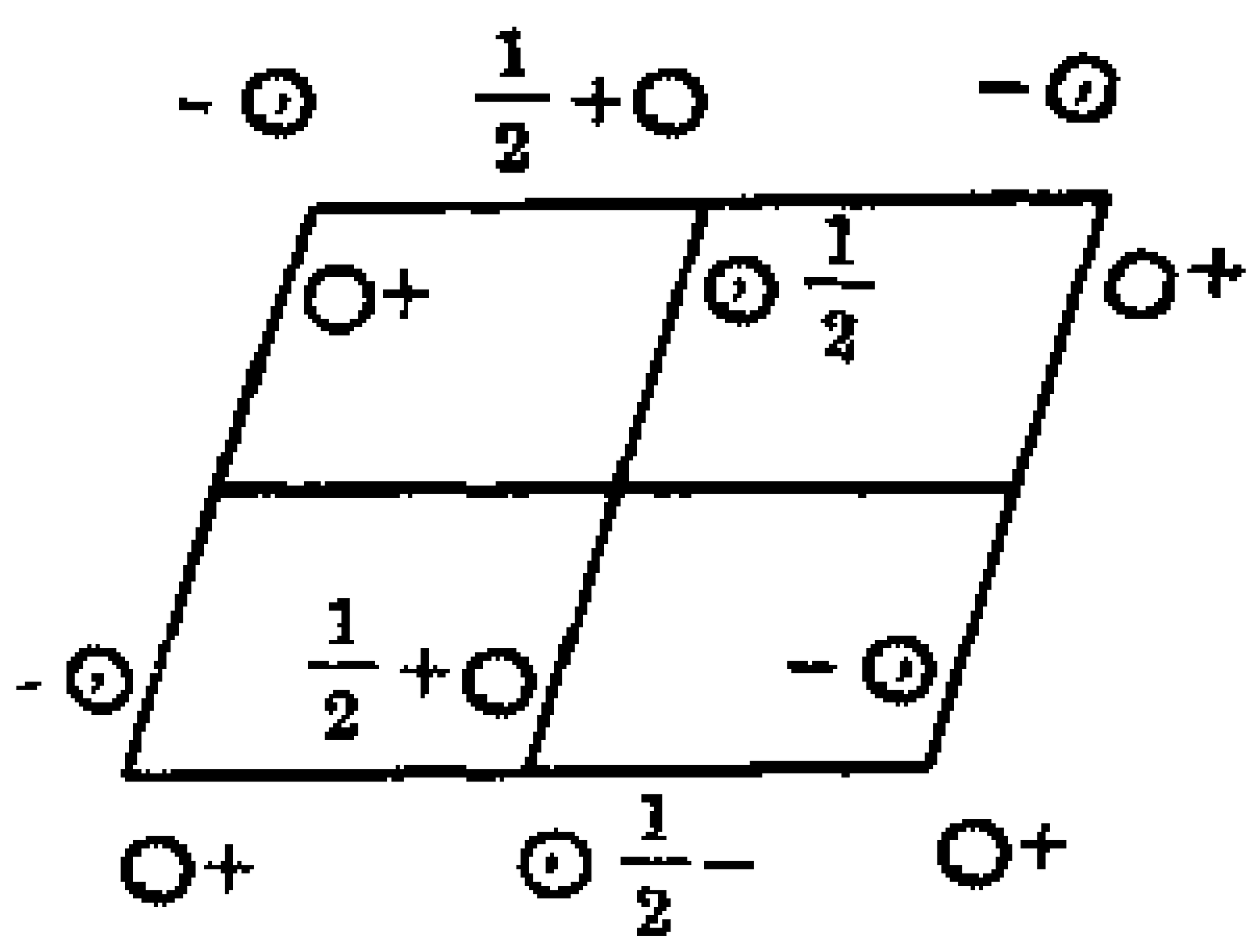


图 7-10 $C_{2h}^5-P\frac{2_1}{c}$的等效点系

7.2.4 晶面指标和晶面间距

空间点阵可以视为是一组平行的平面点阵组合面成，晶体同样可视为是一组平行晶面组合面成。为了表示出晶体中不同方向的晶面，用晶面指标标记同一晶体内不同方向的平面点阵组和晶面，也可以标记晶体外形的不同方向的晶面。

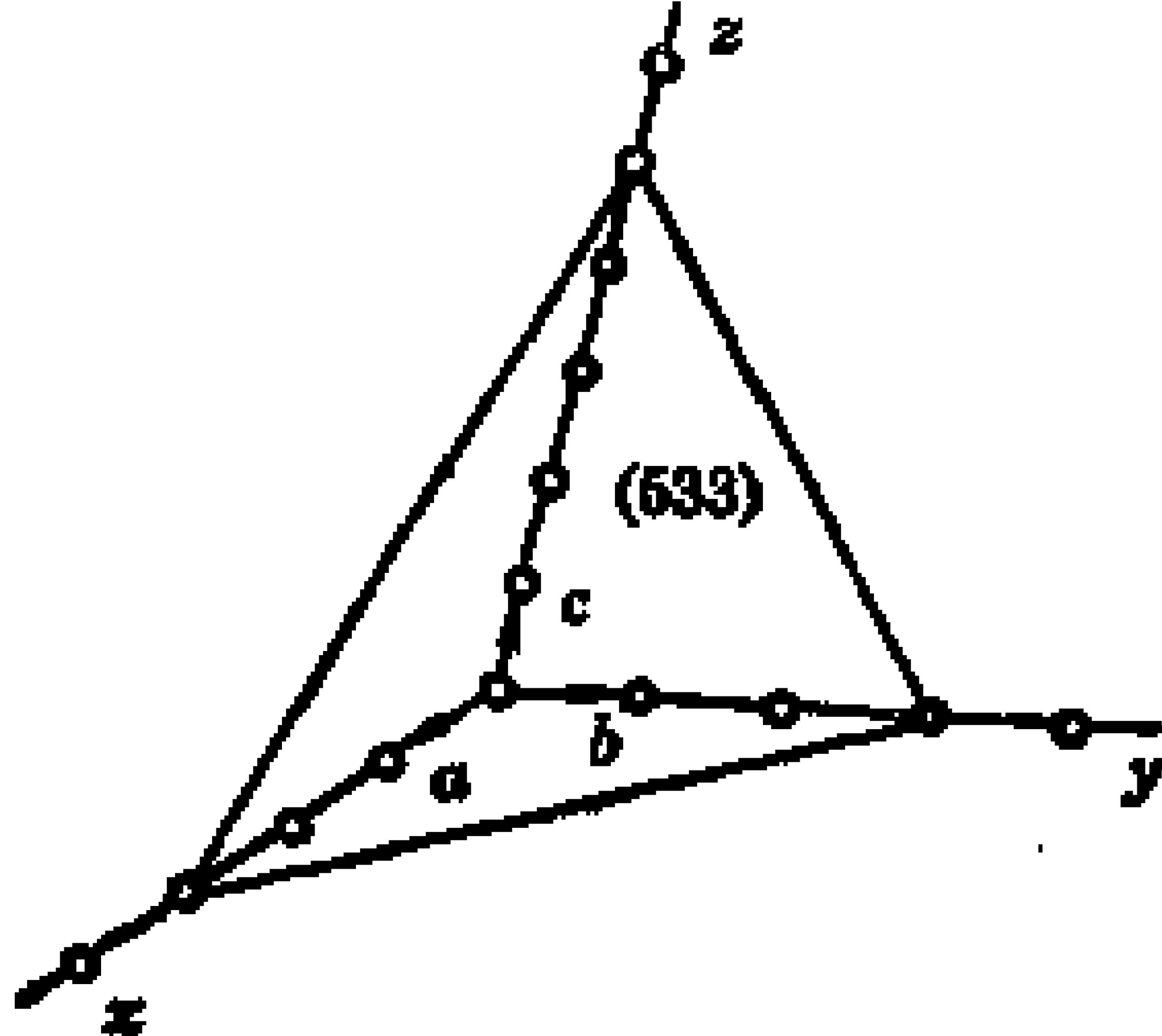


图 7-11 平面点阵(553)的取向

设有一平面点阵和三个晶轴 x,y,z 相交，在三个轴上的截数分别为 r,s,t(以 a、b、c 为单位的截距)，从图 7-11 可见，截数之比可反映出平面点阵的方向。当平面点阵与某晶轴平行时，截数则为∞。为避免∞数，规定用截数倒数的互质整数比 $1/r$:

$1/s:1/t=h:k:l$表示平面点阵或晶面的指标，记为(hkl)。图7-11中晶面的r,s,t分别为3,3,5，因此$1/r:1/s:1/t=1/3:1/3:1/5=5:5:3$，该晶面或平面点阵的指标为(553)。

图7-12示出(100)、(110)、(111)三组点阵面在三维点阵中的取向关系。图7-13示出垂直于z轴的点阵面，各组点阵面与z轴平行。

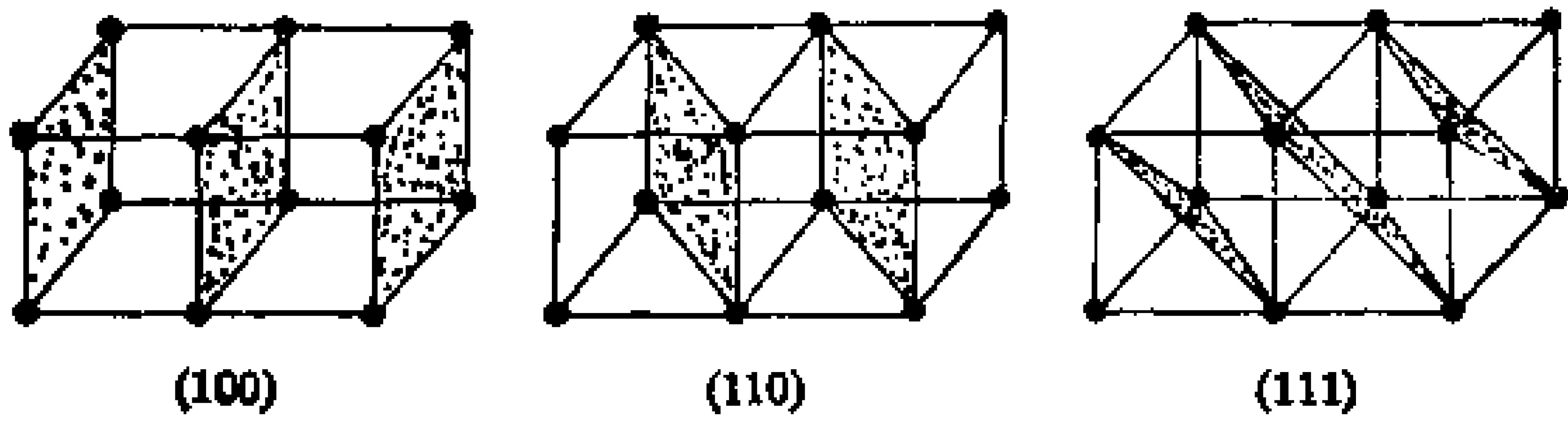


图 7-12 (100)，(110)，(111)在点阵中的取向

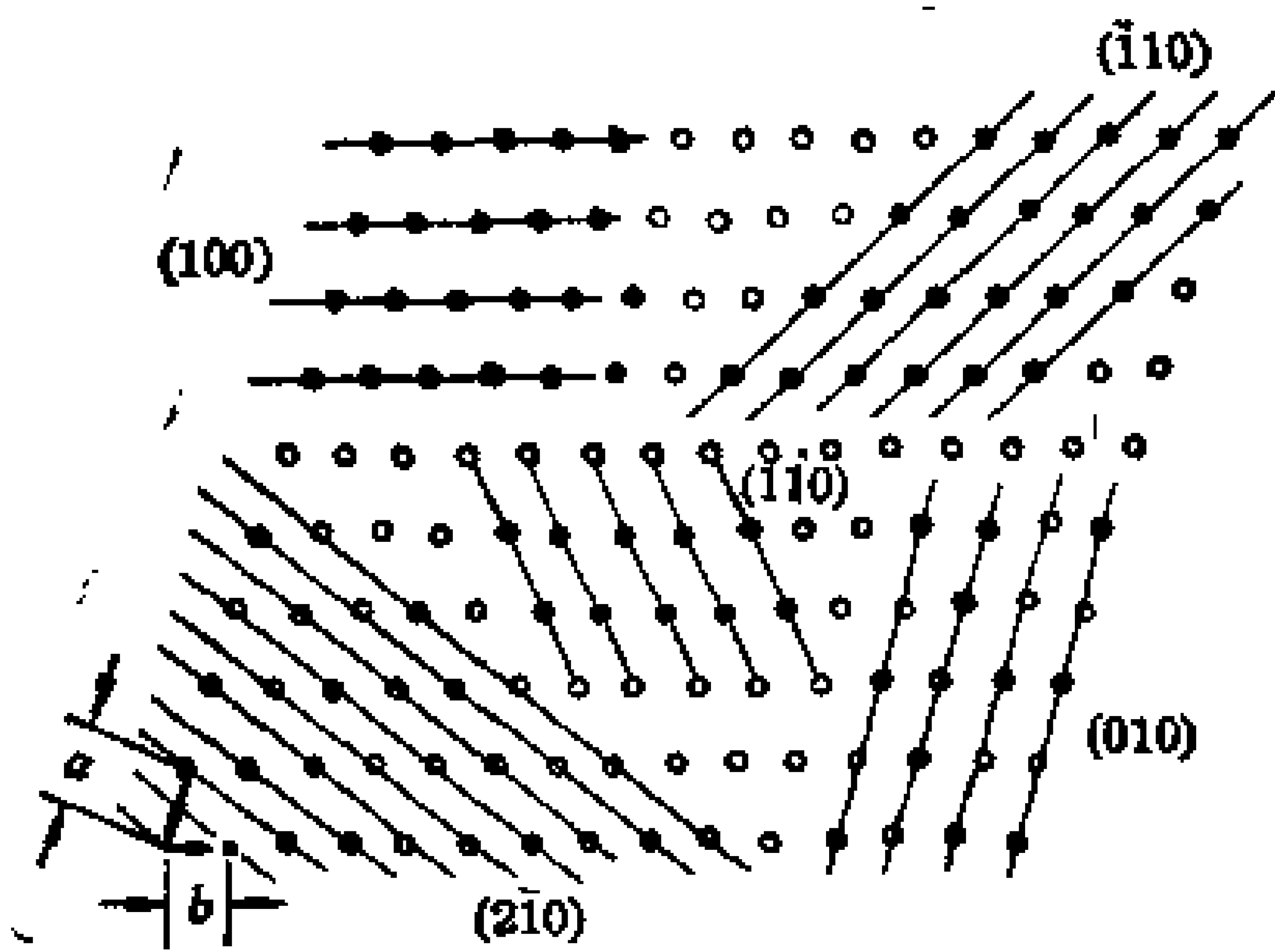


图 7-13 用z轴平行的各组点阵面在投影中的取向
图中心为(110)面，下边为(2Ī0)面

当对晶体外形的晶面进行指标化时，通常把坐标原点放在晶体的中心。如图7-14示出金属铜单晶体的晶面取向及晶面指标。晶面(001)、$(00\bar{1})$、(010)、$(0\bar{1}0)$、(100)、$(\bar{1}00)$实际上是通过对称性(C_3轴或C_4轴)互相联系着的，晶面的性质是等同的，因此可用{100}的符号来代表这六个晶面；同理可用{111}来代表(111)、$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$、

$(1\bar{1}\bar{1})$、$(\bar{1}\bar{1}1)$、$(11\bar{1})$、$(\bar{1}1\bar{1})$、$(\bar{1}11)$、$(1\bar{1}\bar{1})$这八个晶面。

从图 7-13 可见，同一晶体中不同晶面指标的一组平行晶面的相邻两晶面间距 d_{hkl}是不同的。晶面间距由晶面指标决定，不同晶系的晶面间距由下公式决定

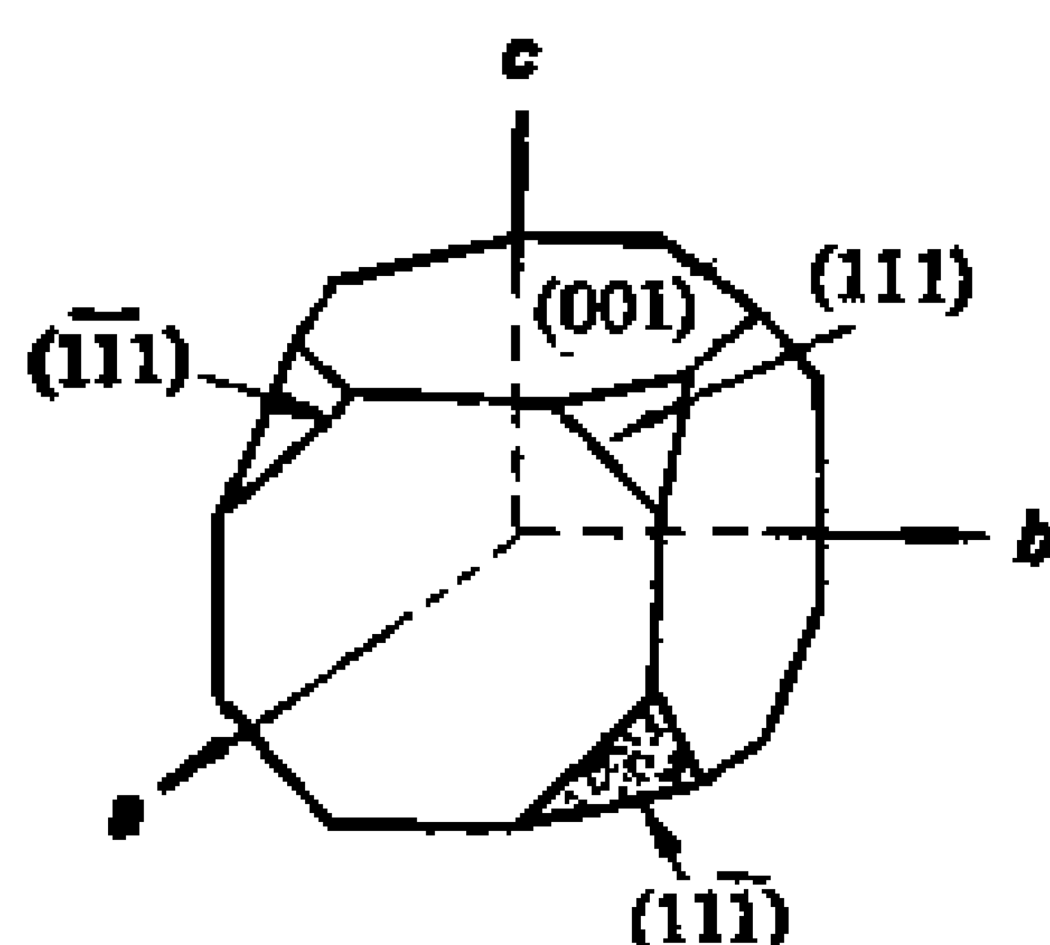


图 7-14 晶体外形的晶面指标化

正交晶系 $$d_{hkl}=\left[\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{k}{b}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-1/2} \tag{7-3}$$

立方晶系 $$d_{hkl}=a[h^2+k^2+l^2]^{-1/2} \tag{7-4}$$

六方晶系 $$d_{hkl}=ac\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)a^2+3l^2c^2\right]^{-1/2} \tag{7-5}$$

由公式可见，晶面指标越大的晶面，其晶面间距越小。实际晶体的外形上，出现机会多的晶面是晶面指标小的一些晶面。

7.2.5 理想晶体与实际晶体

一个在三度空间按点阵的周期性无限伸展的晶体称为理想晶体。首先晶体并不是无限的，只是在不考察表面现象时，近似用理想晶体代替。一个为同一点阵所贯穿的固体称为单晶，如图 7-14 为一个铜的单晶。若样品为很多取向随机的单晶拼凑在一起的固体，称为多晶。一般微晶是指每个颗粒中只有几千或几万个晶胞并置而成的晶体，由于它们的体积很小，具有很高的比表面，所以微晶的表面性质十分突出。例如石墨微晶(碳黑)的表面活性、表面吸附性能等都成为它的一些主要物理化学性质。

实际晶体无论是自然界的矿物还是人工制造的晶体，由于它们的生长过程中条件的不稳定等因素，在晶体中常产生一些缺陷，缺陷大致可分为四类：

1) 点缺陷(包括空位、填隙原子、杂原子等) 图 7-15 中示出各种点缺陷情况。这类缺陷常出现在合金体系中。例如铁中掺与

一些小的非金属原子(如碳原子),非金属原子为填隙原子,能和铁生成部分共价键,使铁的强度增加,材料变脆。

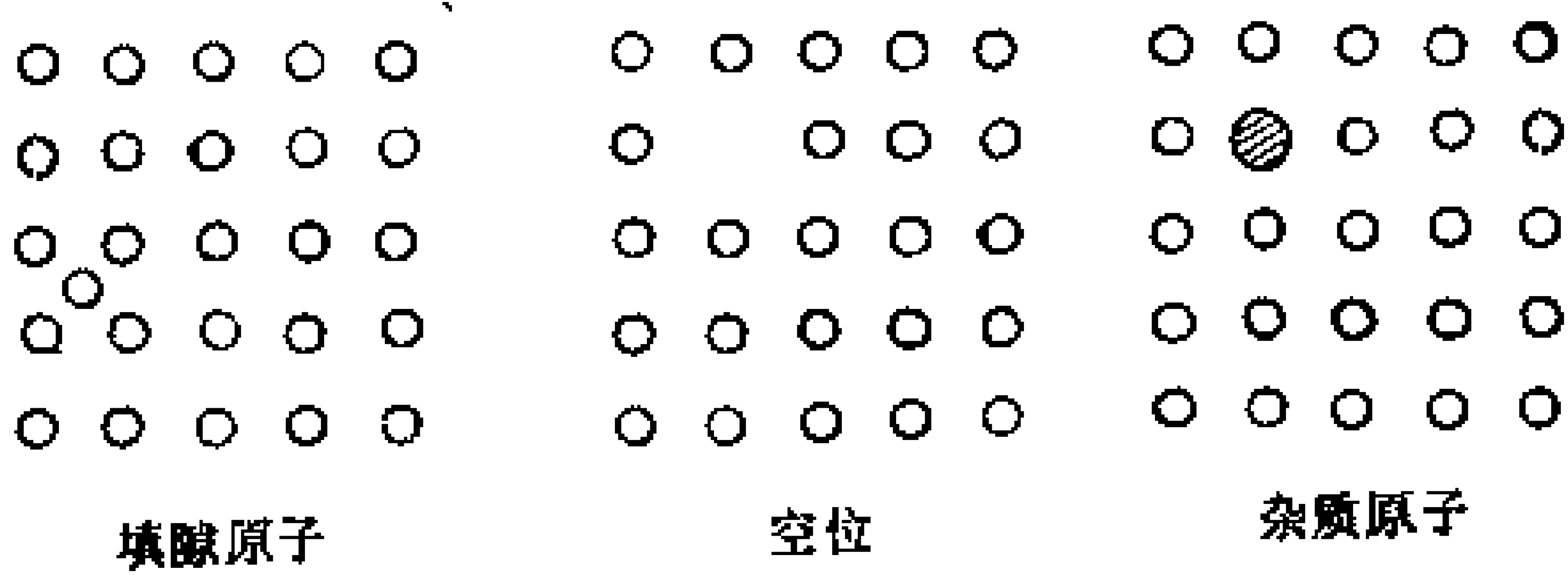


图 7-15 点缺陷的类型

2) 线缺陷 晶体点阵中可能存在一些位错现象,例如在晶体中一些位置上缺了一列原子产生线缺陷。

3) 面缺陷 缺陷产生层错位,晶体中某处缺少一层原子或也可看成是一层原子排列上的错位,偏离原来的点阵结构。

4) 体缺陷 体缺陷可以是空洞或包裹物,它们的存在破坏了正常的点阵结构。

缺陷的存在对晶体的一系列物理、化学性质产生很大影响。例如电子导电的金属材料,随内部缺陷浓度的增加,电阻率增高,所以金属导线在拉丝后要退火处理;而离子导电的离子晶体,则随缺陷浓度增加,电阻率降低。许多半导体材料在做成器件前,还必须要掺杂,以改变半导体材料的能带结构。固相催化剂表面上晶格的畸变、原子空位等往往成为催化剂的活性中心。晶体的缺陷对材料的性能影响很大,特别是一些功能性材料的研究都与晶体的缺陷有关。

7.3 晶体的 X 射线衍射

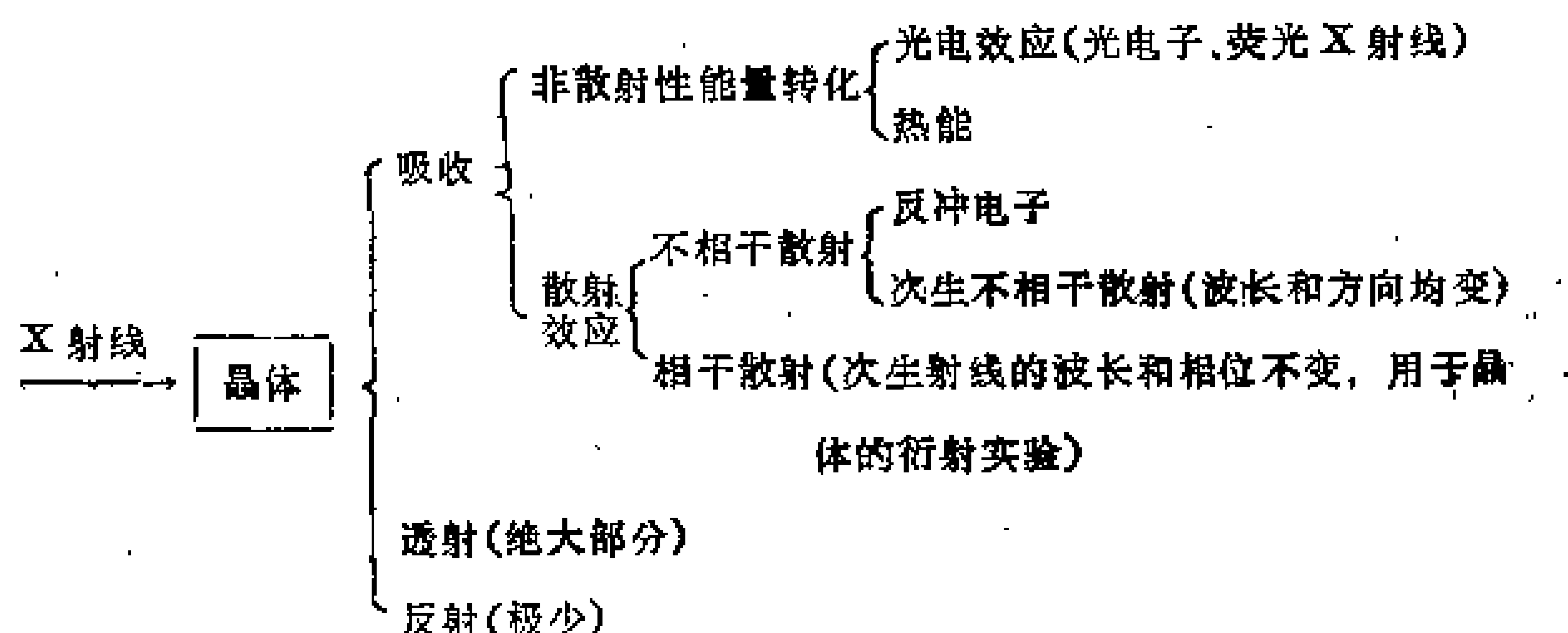
7.3.1 X 射线的产生及其对晶体的衍射

早在 20 世纪初发现的 X 射线对晶体的衍射现象,不仅证实了X射线是一种波长很短的电磁波(几十到几百 pm),而且由此得到直接测定晶体结构的有效方法。这是晶体学发展中的一个重要

的里程碑。几十年的发展，目前衍射法和计算机技术的结合应用，已建立起多功能的晶体学数据库，为化学、物理学、生物学以及矿物学、金相和冶金学等各科学领域，提供系统的结构信息。

晶体衍射所用的 X 射线，通常是在真空度约为 10^{-4}Pa 的 X 光管内，由高电压加速的一束高速电子，冲击到阳极金属靶上时产生的。高速电子束作用到金属靶上，由于电子动能的不同，在金属靶上的穿透深度不同，电子动能变化值不同，所以产生的 X射线是各种波长的混合射线，称为白色X射线，其波长和靶的金属性质无关。白色X射线常用于单晶的衍射。另一种X射线是在高外电场作用下，产生的加速电子能量很高，作用到金属靶上，可将金属的内层电子轰击出来，次内层电子跃迁回到内层，同时产生 X 射线，它的波长由原子的能级决定。例如 Cu 靶射线中 K_α 射线为 L 层电子跃迁回 K 层产生的，该射线由两条线组成，$\lambda(CuK_{\alpha 1})=154.056pm$，$\lambda(CuK_{\alpha 2})=154.439m$，根据它们的强度比，得到$K_\alpha$线平均波长 $\lambda(Cu\ K_\alpha)=154.18pm$。$K_\beta$ 射线为 M 层电子跃迁回 K 层产生的，K_β射线可用滤波片滤去，同时也滤去了白色射线。这样便得到单色射线，称为特征 X 射线。Cu 靶的 K_α特征射线是多晶粉末衍射的常用 X射线。

X 射线是一种波长很短的电磁波，作用到晶体上时，除反射(极少)部分外，绝大部分为透射现象，其余能量被晶体所吸收，吸收的能量转换成非散射性能量转化效应和散射效应：



X 射线作用到晶体中的带电粒子上时，带电粒子受到 X 射线

电磁波的周期性变化电场作用而随之振动(由于原子核的质量大，以致核的振动可略而不计)，电子的振动频率和位相与原生X射线相同(相干散射)，它本身就是发射球面电磁波的波源。晶体中诸原子或电子的次生X射线之间相互干涉产生晶体的衍射。

晶体中诸原子或电子次生X射线间的干涉可分为两类：第一类是晶体中由点阵周期性相联系的一套原子之间的散射波的相互干涉情况。在某些方向上，原子间的散射波光程差等于波长的整数倍时，这些散射波将最大程度的相互叠加，这种散射波叠加的方向称为衍射方向。因为这些原子由点阵相联系着，所以衍射方向与阵点的间距即晶胞参数有关。从衍射方向的数据中，可以得到晶体的晶胞参数。第二类是一个阵点所代表的结构基元内的各原子的散射波叠加，这种叠加会使各衍射方向上的衍射强度不同，甚至于某些方向上的衍射线消失。因此，从衍射强度的数据中，可以得到晶体晶胞内原子的种类、数量及各自位置的有关信息。

7.3.2 衍射方向

由晶体的X射线衍射中得到的衍射方向数据，可以得出晶体的晶胞大小和形状。联系衍射方向和晶胞参数的方程有两个，劳埃(Laue)方程和布拉格(Bragg)方程，这两个方程是等效的。劳埃方程是将晶体视为三个不平行直线点阵经平移组成的，得到三个方程组成的方程组；布拉格方程则将晶体视为一组平行的平面点阵组成，直接得到晶面间距和衍射方向的关系。

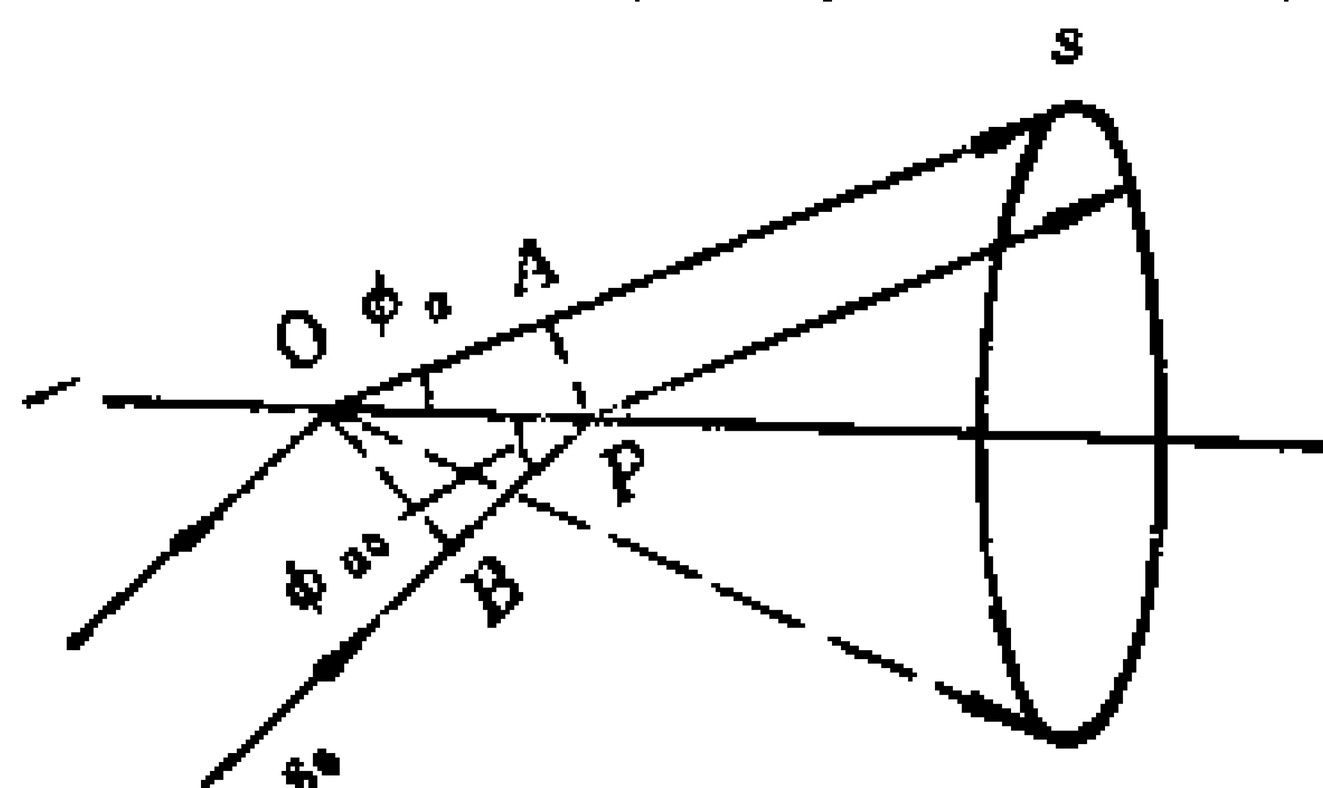
(1) *劳埃方程*

设有一直线点阵，该直线点阵的单位向量为 $\boldsymbol{a}$。$\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别为入射X射线和衍射X射线的单位向量，ϕ_{a_0} 和 ϕ_a 分别为入射X射线和衍射X射线与直线点阵的夹角。如图 7-16(a)所示。只有相邻阵点代表的结构基元间散射的次生X射线的光程差为波长的整数倍时，它们的散射线才叠加。此时散射线叠加的方向就是衍射方向。从图中可见

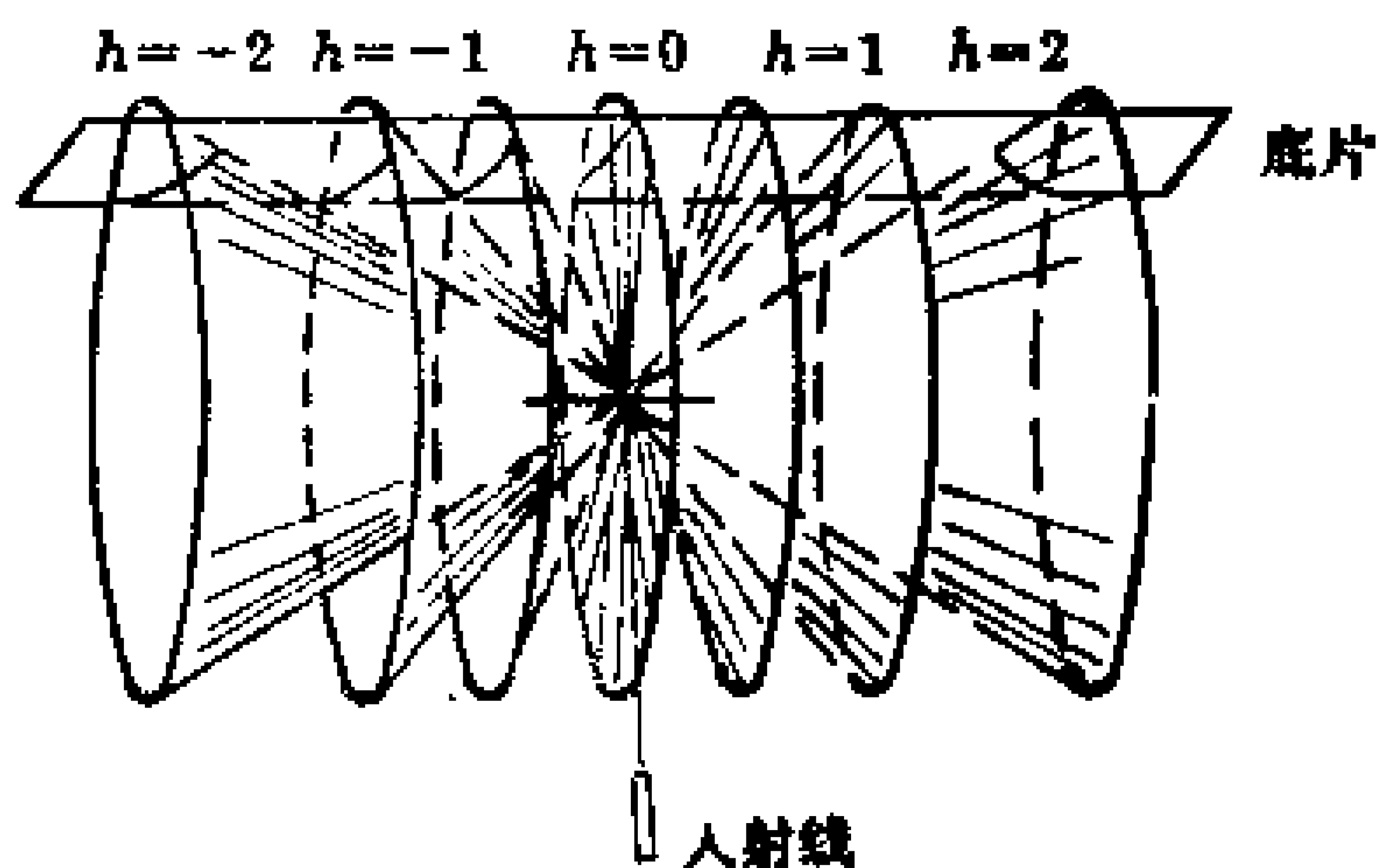
$$光程差=\overline{OA}-\overline{BP}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{s}-\boldsymbol{a}_0\cdot\boldsymbol{s}_0=h\cdot\lambda$$

或 $= a(\cos\phi_a - \cos\phi_{a_0}) = h^*\lambda$

因为 ϕ_{a_0} 可以人为确定，所以从衍射角 ϕ_a 可以得到晶胞参数 a。与直线点阵夹角为 ϕ_a 的衍射线实际上是如图中的一个锥面。



(a)



(b)

图 7-16 劳埃方程的推导(一维)

同时再考察 **b** 和 **c** 方向的直线点阵，可以得到形式与上式相同的方程。同时满足 **a**、**b** 和 **c** 三个方程的衍射就是晶体的衍射方向。劳埃方程组可有两种表达形式

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) &= h^*\lambda \\ \boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) &= k^*\lambda \\ \boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) &= l^*\lambda \end{aligned}\right\} \quad (7\text{-}6)$$

或

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\phi_a - \cos\phi_{a_0}) &= h^*\lambda \\ b(\cos\phi_b - \cos\phi_{b_0}) &= k^*\lambda \\ c(\cos\phi_c - \cos\phi_{c_0}) &= l^*\lambda \end{aligned}\right\} \quad (7\text{-}7)$$

式中 $h^*k^*l^*$ 是一组整数，取值为 0，±，±2，…称为衍射指标。从图

7-16(b)中可见，直线点阵不同衍射指标的衍射是一组锥面。要同时满足三个方程的衍射，即为三个锥面在空间的交点。用劳埃法衍射得到的是一组具有一定对称性的点。显然，衍射指标的整数性决定了衍射方向的分立性。

(2) 布拉格方程

空间点阵可视为一组平行而等间距的平面点阵组合而成，这组平面点阵的晶面指标为(hkl)，晶面间距为d_{hkl}。

通过O阵点(坐标系原点)和(hkl)晶面上任意阵点$P(xyz)$的X射线，它们散射线相互叠加的条件满足劳埃方程

$$
\begin{aligned}
\text{光程差} &= \boldsymbol{OP}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)\\
&=(x\cdot\boldsymbol{a}+y\cdot\boldsymbol{b}+z\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)\\
&=x\cdot\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)+y\cdot\boldsymbol{b}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)+z\cdot\boldsymbol{c}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)\\
&=(xh^*+yk^*+zl^*)\lambda
\end{aligned}
$$

(hkl)晶面的平面方程式为

$$xh+yk+zl=N,N=0,\pm1,\pm2\cdots$$

N的每一个取值对应一个平面。

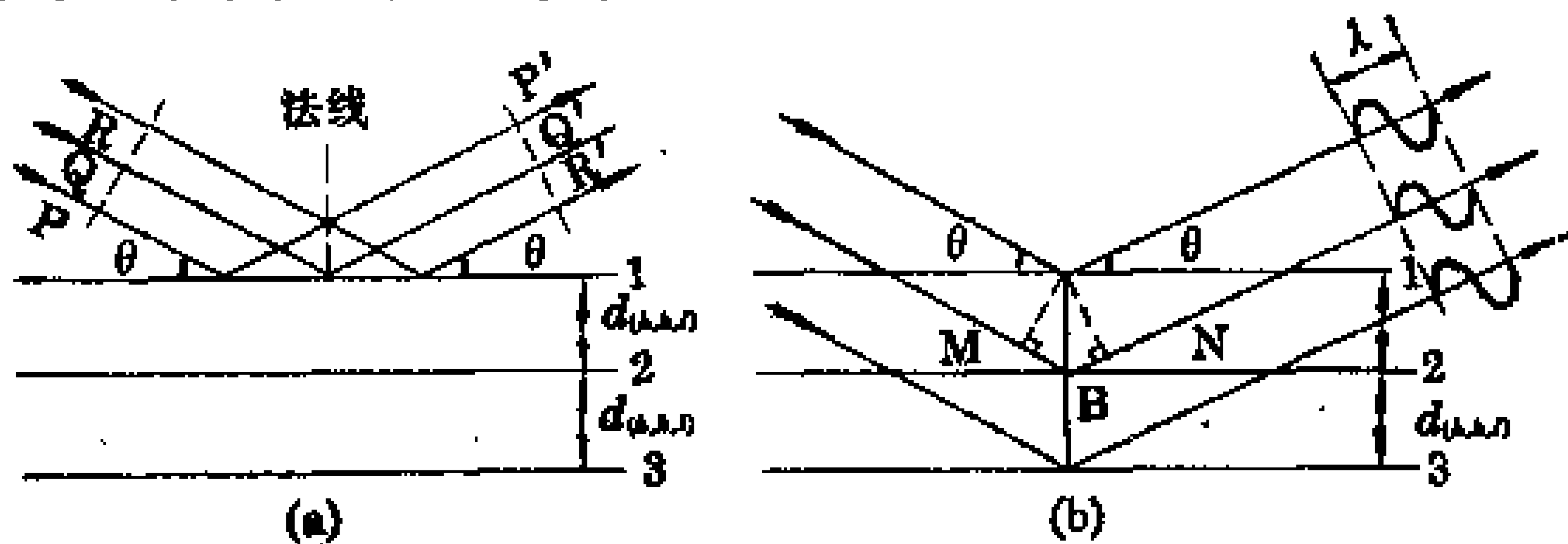


图 7-17 Bragg公式的推引

若衍射指标和晶面指标为整数倍关系($h^*=nh$, $k^*=nk$, $l^*=nl$)，上面两式合并后为

$$\text{光程差}=nN\lambda$$

n称衍射级数，取值为1,2,3,…。在使用单色X射线时，由上式可见，O阵点与指定的(hkl)晶面上任意阵点之间的光程差为常数。因此，该晶面上任意两点的光程差为零，这样的晶面为等程面。如图7-17(a)中平面点阵上任意两点的光程差为零，必然入

射角 θ 等于衍射角 θ,这样的平面相当于反射角。综上所述，晶体的(hkl)晶面,对特定的衍射$(\theta_{h^*k^*l^*})$相当于是一组反射面(所谓特定衍射是指 $h^*=nh$、$k^*=nk$、$l^*=nl$)。

图 7-17(b)中示出三个相邻的平面点阵。从图中可见，射到面 N 和面 $N+1$ 上的 X 射线的光程差为

$$MB+BN=2d_{hkl}\sin\theta_{h^*k^*l^*}$$

原点 O 与 N 平面的光程差为 $nN\lambda$,原点 O 与 $N+1$ 平面的光程差为 $n(N+1)\lambda$,因此，N 平面和 $N+1$ 平面上的 X 射线光程差为 $n\lambda$。由此可得布拉格方程

$$2d_{hkl}\sin\theta_{h^*k^*l^*}=n\lambda \tag{7-8}$$

衍射级数 n 决定了晶面(hkl)与衍射 $h^*k^*l^*$方向的关系。例如对(110)晶面来说,110 衍射为一级衍射,220 衍射为二级衍射,…。如图 7-18 所示。通常使用布拉格方程式时,将衍射级数 n 作为 1 处理,从衍射角$\theta_{h^*k^*l^*}$数据得出与衍射指标相同的晶面指标的晶面间距 d,进而从晶面间距与晶胞参数的关系式(7-3)、(7-4)、(7-5)中求出晶胞参数。

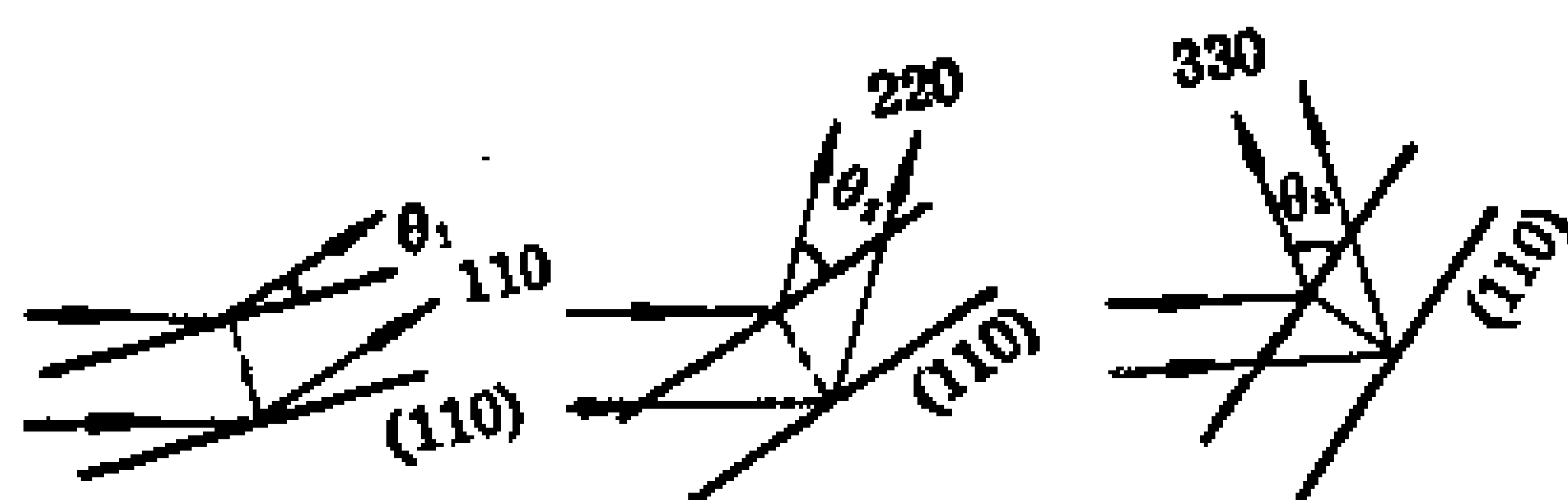


图 7-18 (110)面在不同衍射角上产生 110,220,330等衍射的情况

7.3.3 衍射强度

晶体中结构基元之间的散射线的叠加决定了衍射方向，结构基元内各原子的分布则决定各衍射方向上的衍射强度。

设晶胞中第 j 个原子在晶胞中的坐标为(x_j,y_j,z_j),从晶胞原点到 j 原子的向量 $\boldsymbol{r}_j$ 为

$$\boldsymbol{r}_j=x_j\boldsymbol{a}+y_j\boldsymbol{b}+z_j\boldsymbol{c}$$

$h^*k^*l^*$衍射对晶胞原点和 j 原子的衍射波的光程差 Δ 为

$$\Delta = \boldsymbol{r}_j \cdot (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0) = (x_j h^* + y_j k^* + z_j l^*)\lambda$$

用相位差 α_j 表示为

$$\alpha_j = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta = 2\pi(x_j h^* + y_j k^* + z_j l^*)$$

晶胞内 j 原子散射波振幅用 f_j 表示，则晶胞内 j 原子对晶胞总衍射波的贡献为 $f_j e^{i\alpha_j}$。若晶胞中有 N 个原子，则它们总的 $h^*k^*l^*$衍射光波函数为

$$F_{h^*k^*l^*} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp[i2\pi(x_j h^* + y_j k^* + z_j l^*)] \qquad (7\text{-}9)$$

$F_{h^*k^*l^*}$称为结构因子。显然结构因子的值取决于晶胞内各原子的坐标和原子的种类、数量。

$h^*k^*l^*$ 衍射的强度 $I_{h^*k^*l^*}$ 应与波函数的平方成正比

$$I_{h^*k^*l^*} = K|F_{h^*k^*l^*}|^2 \qquad (7\text{-}10)$$

K 常数取决于入射光强度、温度、晶体对 X 射线的吸收等因素。式中 $|F_{h^*k^*l^*}|^2 = F_{h^*k^*l^*} \cdot F^*_{h^*k^*l^*}$。由此可见，衍射强度与晶胞内原子的数量、种类及其坐标有关。

在实验中只能得到衍射强度的数据，而得不到结构因子的数据。这个原则性问题称为晶体结构中的周相问题，解决这一问题，可以通过电子云密度函数 $\rho(XYZ)$的计算，用重原子法或MULTAN 直接法等方法解决。在单晶结构分析中必须通过电子云密度函数 ρ 的计算测定晶体结构。在本教材中不再详细介绍。

作为衍射强度的应用，可以用晶体结构中不同点阵型式引起的系统消光现象加以说明。

简单点阵型式中阵点的坐标为(0,0,0)，则

$$F_{h^*k^*l^*} = f_j \exp[i2\pi(0 \cdot h^* + 0 \cdot k^* + 0 \cdot l^*)] \neq 0$$

对简单点阵型式的晶体的任意衍射($h^*k^*l^*$)，其衍射强度都不为零，无系统消光现象。

体心点阵型式中阵点的坐标为(0,0,0)、$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$，则

$$F_{h^*k^*l^*}=f_j\{1+\exp[i\pi(h^*+k^*+l^*)]\}$$

当$(h^*+k^*+l^*)$为偶数时，$|F_{h^*k^*l^*}|=2f_j$，衍射光叠加。当$(h^*+k^*+l^*)$为奇数时，$|F_{h^*k^*l^*}|=0$，称为系统消光。只要衍射图中$(h^*+k^*+l^*)$为奇数的衍射线都不出现，则晶体结构一定为体心点阵结构。

面心点阵结构中阵点的坐标为$(0,0,0)$、$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$、$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$和$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，则

$$F_{h^*k^*l^*}=f_j\{1+\exp[i\pi(h^*+k^*)]+\exp[i\pi(h^*+l^*)]+\exp[i\pi(k^*+l^*)]\}$$

当h^*、k^*、l^*全部为偶数或全部为奇数时，$|F_{h^*k^*l^*}|=4f_j$，衍射光叠加。当h^*、k^*、l^*中有偶数，同时也有奇数时(称为奇偶混杂)，$|F_{h^*k^*l^*}|=0$，系统消光。因此，衍射图中出现h^*、k^*、l^*奇偶混杂消光时，晶体结构为面心点阵结构。

除了点阵结构的不同会引起系统消光外，晶体中的微观对称元素的存在，也会引起系统消光。例如晶体中若c方向存在二重螺旋轴2_1，则在$00l^*$衍射中，l^*为奇数的衍射产生系统消光。系统消光和点阵型式、微观对称元素之间的关系可见表7-7。根据消光情况可以确定晶体的点阵型式和空间群。

表 7-7 系统消光与对称性

衍射指标类型	消光条件	消光解释	对称元素记号
$h^*k^*l^*$	$h^*+k^*+l^*=$奇数	体心点阵	I
	$h^*+k^*=$奇数	C面带心点阵	C
	$h^*+l^*=$奇数	B面带心点阵	B
	$k^*+l^*=$奇数	A面带心点阵	A
	h^*、k^*、l^*奇偶混杂	面心点阵	F
	$-h^*+k^*+l$不为3的倍数	以六方晶轴系指标化的三方点阵	R
	$h^*+k^*+l^*$不为3的倍数	以三方晶轴系指标化的六方点阵	H

(续表)

衍射指标类型	消光条件	消光解释	对称元素记号
$0k^*l^*$	k^*=奇数	(100)滑移面,滑移量$b/2$	$b(P,B,C)$
	l^*=奇数	(100)滑移面,滑移量$c/2$	$c(P,C,I)$
	k^*+l^*=奇数	(100)滑移面,滑移量$b/2+c/2$	$n(P)$
	k^*+1不为4的倍数	(100)滑移面,滑移量$b/4+c/4$	$d(F)$
h^*0l^*	h^*=奇数	(010)滑移面,滑移量$a/2$	$a(P,A,I)$
	l^*=奇数	(010)滑移面,滑移量$c/2$	$c(P,A,C)$
	h^*+l^*=奇数	(010)滑移面,滑移量$a/2+c/2$	$n(P)$
	h^*+l^*不为4的倍数	(010)滑移面,滑移量$a/4+c/4$	$d(F)$
h^*k^*0	h^*=奇数	(001)滑移面,滑移量$a/2$	$a(P,B,I)$
	k^*=奇数	(001)滑移面,滑移量$b/2$	$b(P,A,B)$
	h^*+k^*=奇数	(001)滑移面,滑移量$a/2+b/2$	$n(P)$
	$h+k$不为4的倍数	(001)滑移面,滑移量$a/4+b/4$	$d(F)$
$h^*h^*l^*$	l^*=奇数	$(1\bar{1}0)$滑移面,滑移量$c/2$	$c(P,C,F)$
	h^*=奇数	$(1\bar{1}0)$滑移面,滑移量$a/2+b/2$	$b(C)$
	h^*+l^*=奇数	$(1\bar{1}0)$滑移面,滑移量$a/4+b/4+c/4$	$n(C)$
	$2h^*+l^*$不为4的倍数	$(1\bar{1}0)$滑移面,滑移量$a/2+b/4+c/4$	$d(I)$
h^*00	h^*=奇数	[100]螺旋轴,平移量$a/2$	$2_1,4_2$
	h^*不为 4 的倍数	[100]螺旋轴,平移量$a/4$	4_1, 4_3
$0k^*0$	k^*=奇数	[010]螺旋轴,平移量$b/2$	2_1, 4_2
	k^* 不为 4 的倍数	[010]螺旋轴,平移量$b/4$	4_1, 4_3
$00l^*$	l^*=奇数	[001]螺旋轴,平移量$c/2$	2_1, 4_2, 6_3
	l^*不为 3 的倍数	[001]螺旋轴,平移量$c/3$	3_1, 3_2,6_2,6_4
	l^* 不为 4 的倍数	[001]螺旋轴,平移量$c/4$	4_1, 4_2
	l^* 不为 6 的倍数	[001]螺旋轴,平移量$c/6$	6_1, 6_2
h^*h^*0	h^*=奇数	[110]螺旋轴,平移量$a/2+b/2$	2_1

7.3.4 多晶 X 射线衍射法

将研磨成粉末状的小晶粒压成片状多晶样品，样品中小晶粒取向随机地聚集在一起。用单色 X 射线照射到样品上时，对于晶

体中(hkl)晶面的特定衍射 $h^*=nh, k^*=nk, l^*=nl$,在与入射线夹角为 2θ 的方向产生衍射,如图 7-19(a)所示。由于多晶样品中晶粒取向随机,所以晶面也取向随机,与入射线夹角为θ的各(hkl)晶面相当于组成一个张角为2θ的圆锥面,这组晶面产生的衍射为张角4θ的圆锥形衍射,如图 7-19(b)所示。不同的n值,对$h^*k^*l^*$衍射有很多组晶面可以满足特定衍射的要求,因此产生多个以X射线为中心轴的不同张角的圆锥形衍射。

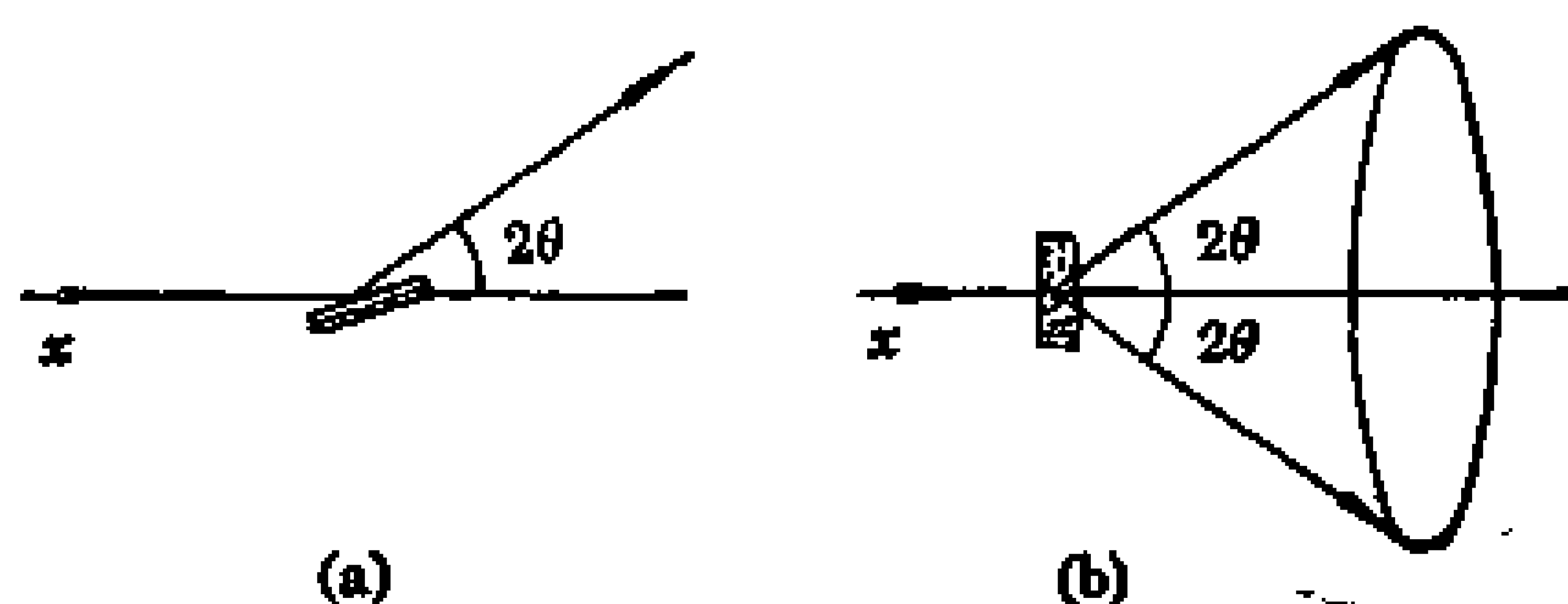


图 7-19 单晶(a)和多晶(b)产生衍射情况

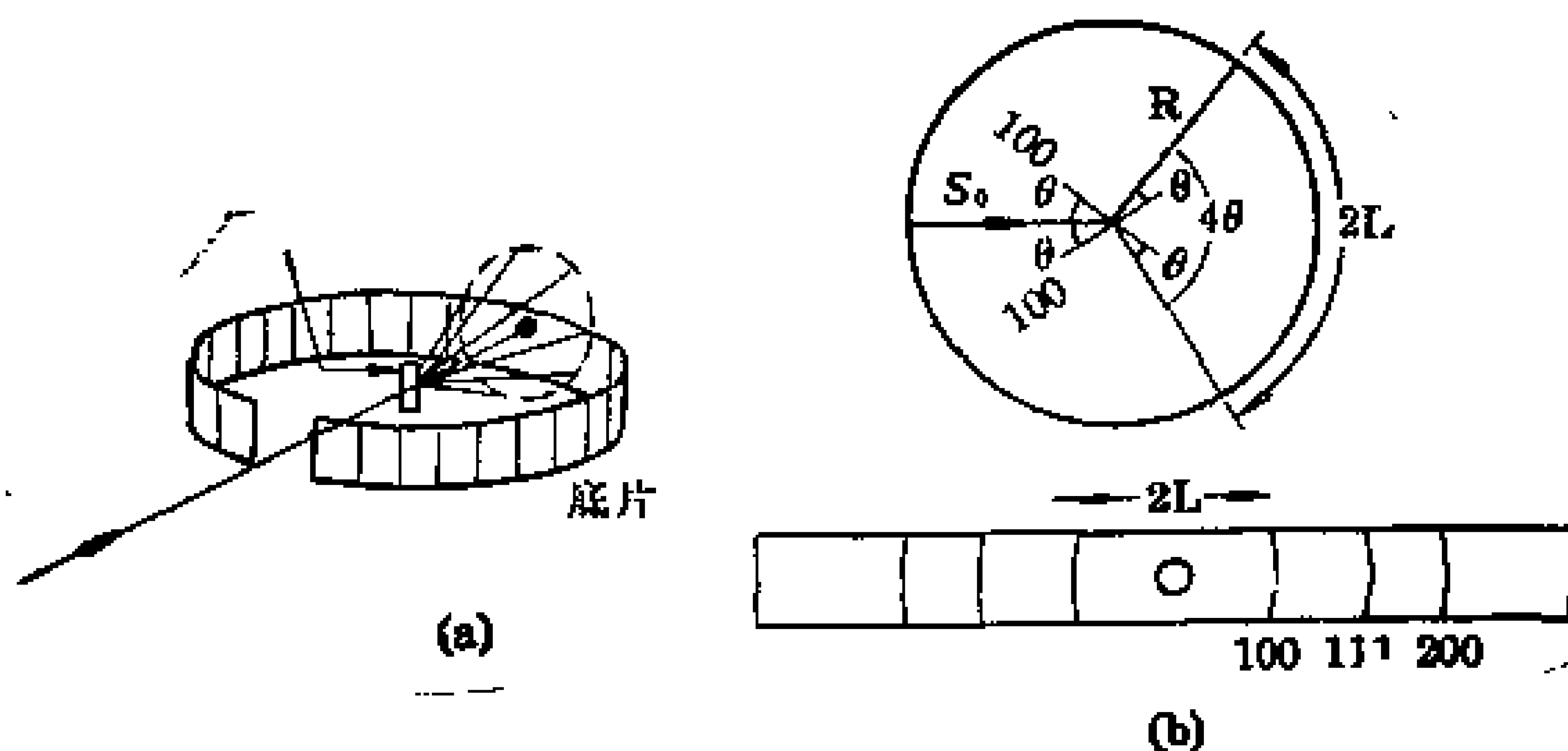


图 7-20

多晶衍射早期常采用照像法。将多晶样品置于照像机中心,用一长条照像底片弯成半径为 R 的圆柱状放置于照像机内。X 射线在样品上产生的圆锥形衍射,在胶片上产生一对对弧线,如图 7-20(a)所示。图 7-20(b)示意出胶片上一对弧线间距$2L$值与衍射角 θ 的关系

$$4\theta(\text{弧度})=\frac{2L}{R}$$

即 $$\theta(度)=\frac{180}{\pi}\cdot\frac{2L}{4R}=57.3\cdot\frac{L}{2R} \tag{7-11}$$

为方便起见，设计照像机直径 $2R$ 为 57.3mm，则衍射角与 L 的关系为

$$\theta(度)=L(mm) \tag{7-11}$$

从照像底片上量取 L 值便得到衍射角 θ，根据布拉格方程及晶面间距和晶胞参数的关系式，就可得到晶体的晶胞参数。根据照像底片上各对衍射线的相对黑度便可得到各衍射的相对强度。

多晶衍射目前常用的是衍射仪法。如图 7-21 所示。多晶衍射仪利用计数管和一套计数放大测量系统，把接收到的衍射光转换成一个大小与衍射光强成正比的讯号记录下来。样品放在衍射仪圆的中心，计数管始终对准中心，绕中心旋转，样品每转 θ 度，计数管转 2θ，记录仪同步转动，逐一把各衍射线的强度记录下来。衍射仪法所得衍射强度是用衍射峰高定量表示的，要比照像法中用黑度计测定的方法准确得多。衍射法得到的基本数据是"d-I"值(衍射面间距和衍射强度)。

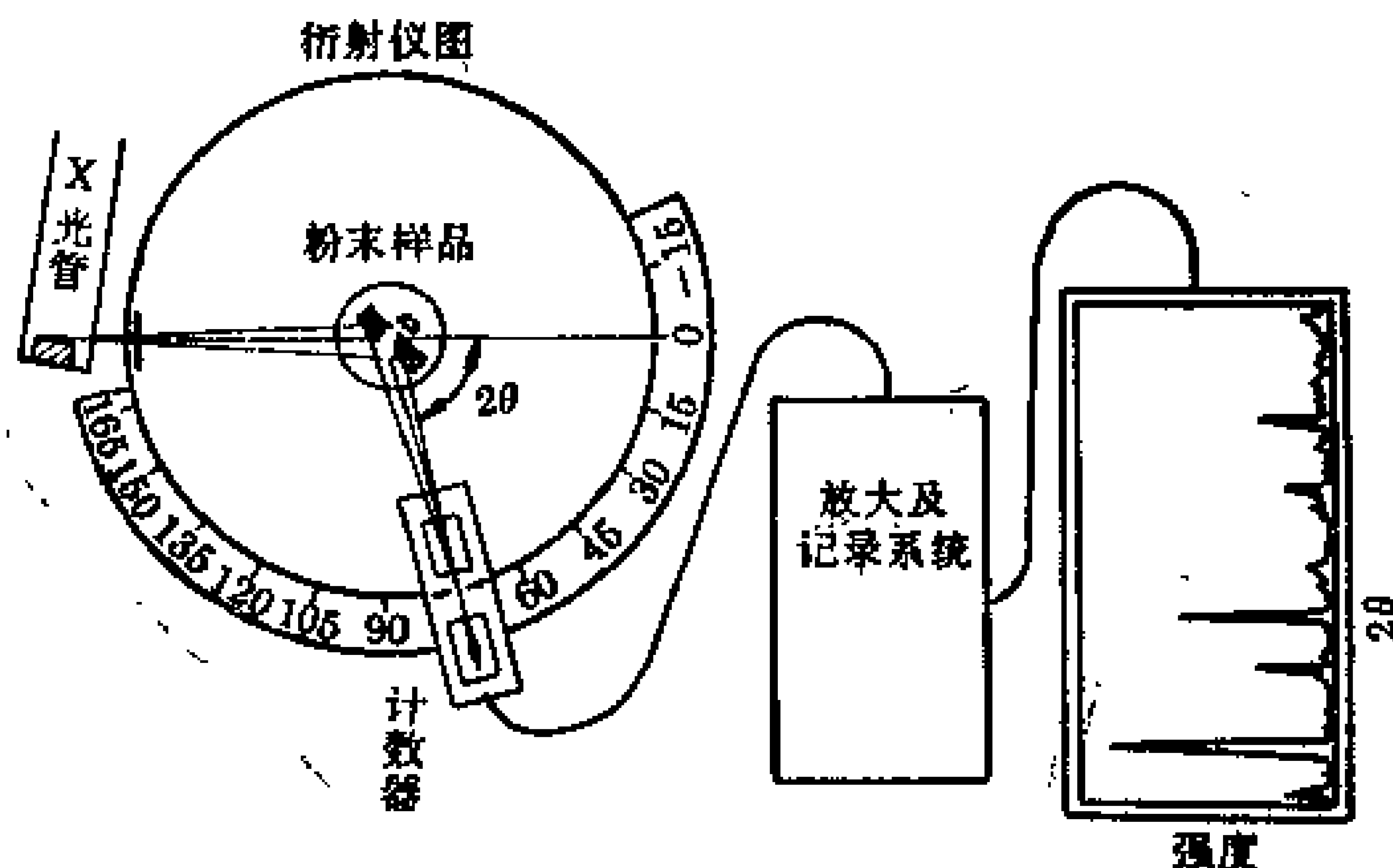


图 7-21　多晶衍射仪原理

多晶 X 射线衍射结果可利用 JCPDS(*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)编写的《粉末衍射卡片集》(PDF)，通过索引查对，进行物相分析，得到材料中各相的组成情况，各相

的相对含量和分布情况。到1982年为止，PDF已出了32集，化合物总数已超过4万种。

多晶的X射线衍射结果，可以通过各衍射的指标化，求得晶胞参数，并根据系统消光的情况得到晶体的点阵型式。金属、合金和简单的化合物晶体，可以用多晶衍射法测定它们的结构。

以立方晶系晶体为例。将(7-4)式和$h^*=nh$、$k^*=nk$、$l^*=nl$关系式代入布拉格方程以后可得

$$\sin^2\theta=\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2\quad(h^{*2}+k^{*2}+l^{*2})$$

粉末衍射用单色X射线，λ为常数，所以$\sin^2\theta$值与$h^{*2}+k^{*2}+l^{*2}$值成正比。在衍射实验中，可以得到各衍射线的衍射角θ_1、θ_2、θ_3…，各衍射线的$\sin^2\theta$比值就是各衍射线的$h^{*2}+k^{*2}+l^{*2}$比值，结合这一组比值和系统消光现象，可以确定各衍射线的h^*、k^*、l^*值，这一工作称为"指标化"，指标化后就很容易确定该立方晶系的点阵型，计算出晶胞参数等数据。

立方简单没有系统消光现象。所以第一条衍射线为100衍射，第二条为110，第三条为111，第四条为200，…。各衍射线的$(h^{*2}+k^{*2}+l^{*2})$的值为1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16, 17, …(缺7,15,23)。因此，从衍射图中所得各衍射线$\sin^2\theta$比值为上述比值，该晶体必然是立方简单点阵型式，各衍射线的衍射指标也由此而定。

立方体心的系统消光为$(h^*+k^*+l^*)$，为奇数的衍射，所以各条衍射线的$(h^{*2}+k^{*2}+l^{*2})$值分别为2,4,6,8,10,12,14,16, 18, 20,22,24,26,28,30,32,34,…。因此，从衍射图中所得各衍射线$\sin^2\theta$比值为1:2:3:4:5:6:7:8:9:10:11:12:13:14:15:16:17, …(不缺)，该晶体必然是立方体心点阵型式，各衍射线的衍射指标分别为110,200,211,220,310,222,…。

立方面心的系统消光为h^*,k^*,l^*奇偶混杂。所以第一条衍射线为111衍射，第二条为200衍射，第三条为220衍射，第四条为311，第五条为222，第六条为400，…。各条衍射线$(h^{*2}+k^{*2}+l^{*2})$值为3,4,8,11,12,16,19,20。衍射图中各衍射线$\sin^2\theta$比值若为

3:4:8:11:12:16:19:20…(可以称为双线、单线、双线、单线……交替规律),则晶体为立方面心点阵型式。

利用晶体的系统消光情况，便可将衍射图的各条衍射线指标化。图 7-22 中示出立方晶系三种点阵型式粉末线的分布规律和指标化情况。

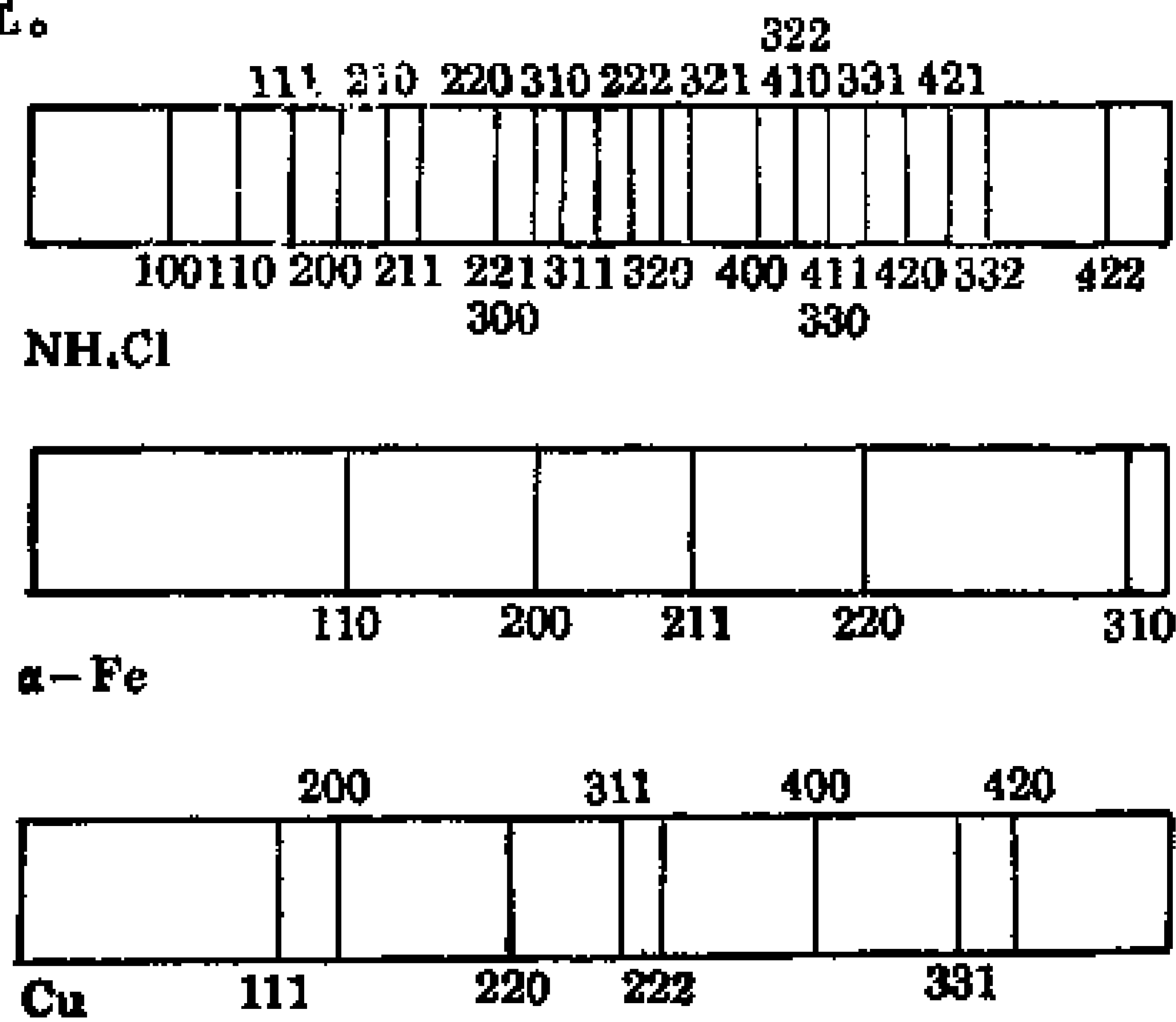


图 7-22 三种立方点阵晶体衍射图的指标化

简单立方(P):NH_4Cl(室温)

体心立方(I):α-Fe

面心立方(F):Cu

用Cu靶的K_α射线($\lambda_{CuK\alpha}=154.2$pm,$\lambda_{CuK\alpha1}=154.1$pm,$\lambda_{CuK\alpha2}=154.4$pm)拍摄金属钽的粉末图,所得各粉末线的 $\sin^2\theta$ 值如下

序号	射线	$\sin^2\theta$
1	CuK_α	0.11265
2	CuK_α	0.22238
3	CuK_α	0.33155
4	CuK_α	0.44018
5	CuK_α	0.54825
6	CuK_α	0.65649
7	CuK_α	0.76312
8	Cu$K_{\alpha1}$	0.87054
9	Cu$K_{\alpha2}$	0.87563
10	Cu$K_{\alpha1}$	0.97826
11	Cu$K_{\alpha2}$	0.98335

已知金属钽为立方晶系的单质金属,钽的原子量为0.181kg·mol^{-1}。根据实验数据,可以得出该晶体的点阵型式、晶胞参数、晶体密度等晶体学参数。

表中各线 $\sin^2\theta$ 的比值为 1:2:3:4:5:6:7:8…(不缺 7),所以晶体为立方体心点阵型式。各条线的衍射指标分别为 110, 200, 211,220,310,222,321,400,…。

根据 $a=\frac{\lambda}{2}\left(\frac{h^{*2}+k^{*2}+l^{*2}}{\sin^2\theta}\right)^{1/2}$, 利用各条衍射线数据求出对应的晶胞参数,$a_1=324.87\text{pm}$; $a_2=326.99\text{pm}$; $a_3=327.99\text{pm}$; $a_4=328.69\text{pm}$; $a_5=329.28\text{pm}$ …,$\bar{a}=\sum_{i=1}^{8}a_i/8=330.5\text{pm}$。

$$\text{晶体密度 } D=\frac{\text{晶胞重}}{\text{晶胞体积}}=\frac{2\times181\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}}\Big/(330.5\times10^{-12})^3$$

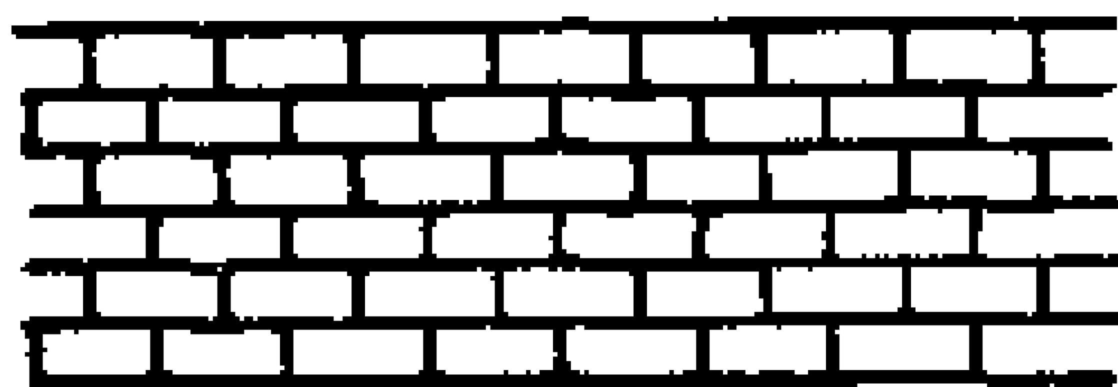
$=16657\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。

由于晶体为立方体心点阵型式,因此,两个相邻钽原子的核间距 $l=\sqrt{3}\,a/2=286.22pm$(金属原子半径即为相邻原子核间距的一半)。

通过粉末衍射,还可以求出晶体的热膨胀系数、晶体晶粒的大小,以及利用固溶度绘制相图。

习 题 七

1. 石墨晶体为无限伸展的层形结构,请从石墨的周期性结构中引出平面点阵,划出平面点阵单位。已知相邻 C 原子的键长为 142pm,指出正当单位中基本向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的长度,并指出每个结构单位中包括几个碳原子和几个碳碳键(C—C)。
2. 六方晶体可按六方柱体(八面体)结合而成,但为什么六方晶胞不能是六方柱体?
3. 平行四边形图形是否能按下图堆砌成晶体中晶胞并置排列的结构。



4. 试证明正交点阵单位($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$)中，晶面间距 d_{hkl}的计算公式是

$$d_{hkl} = 1/[(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{1/2}$$

当 $a = b = c$ 的立方点阵单位时，上式简化为

$$d_{hkl} = a/[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$$

5. 写出金刚石立方晶胞中碳原子的分数坐标，已知其晶胞参数 $a = 356.7$ pm，计算 C—C 键长。

6. 四方晶系的金红石晶体结构中，晶胞参数 $a = 458$pm，$c = 298$pm，原子的分数坐标为：Ti：0，0，0；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$。O：0.31，0.31，0；0.69，0.69，0；0.81，0.19，$\frac{1}{2}$；0.19，0.81，$\frac{1}{2}$。计算在(001)晶面上相邻 Ti 和O原子的 Ti—O 键长。

7. 为什么有正交底心点阵单位，而没有四方底心点阵单位，也没有立方底心点阵单位。

8. 为什么有立方面心点阵单位，而没有四方面心点阵单位？

9. 金属铝为立方晶系晶体，晶胞参数 $a = 404.9$pm，试求算 d_{200}，d_{111}，d_{220} 的值。

10. 下列多面体外形的理想晶体，请指出它们各自的对称元素、所属晶系、晶体点群。

    (a)正八面体　(b)正方体　(c)正四面体

    (d)正三角形柱体　(e)正六角形柱体

11. 什么是晶体的 X 射线衍射的两个要素？它们与晶体结构有何对应关系？晶体衍射的两个要素在衍射图上有何反映？

12. 试证明具有面心点阵的晶体，衍射指标 $h^*k^*l^*$ 为奇偶混杂的衍射，它们的强度一定为零。

13. 试证明具有体心点阵结构的晶体，衍射指标 $h^* + k^* + l^* =$ 奇数的衍射，它们的强度一定为零。

14. 在直径为 57.3mm 的相机中，用 Cu 靶 K_α 射线拍摄金属铜的粉末图，根据图上得到的八对粉末线的 $2L$ 值，试计算下表各栏数值，求出晶胞参数，确定晶体的点阵型式。

粉末线序数	2L(mm)	θ (度)	$\sin^2\theta$	$h^{*2}+k^{*2}+l^{*2}$	$h^*k^*l^*$	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$
1	44.0					
2	51.4					
3	75.4					
4	90.4					
5	95.6					
6	117.4					
7	137.0					
8	145.6					

15. 用 Cu 靶的 K_α 射线，在直径为 57.3mm 的照像机中拍摄金属钨的粉末图。从图中得到八对粉末线的 L 值如下：

线号	1	2	3	4	5	6	7	8
L(mm)	20.13	29.13	36.60	43.51	50.32	57.46	65.58	76.79

(a) 试确定金属钨的点阵型式；

(b) 计算晶胞参数；

(c) 求出每个晶胞内所含原子数(ρ钨$=19.3g\cdot cm^{-3}$)；

(d) 计算金属钨的原子半径。

16. 金属铜的密度为 $8.92g\cdot cm^{-3}$。根据 14 题结果计算一个晶胞中所含 Cu 原子的个数。

17. 已知某立方晶系晶体，其密度为 $2.16g\cdot cm^{-3}$，摩尔质量为 234，用 Cu 靶 K_α射线在半径为 28.65mm 的粉末相机中拍摄粉末图，从中量得 220 衍射线的2L值为 44.6mm。求晶胞参数及晶胞内分子数。

18. 已知 NaCl 晶体为立方晶系，晶胞参数 $a=563.94$pm，实验测得衍射111的衍射角 $\theta=5.10^\circ$，求实验所用 X 射线的波长。

8 简单晶体的结构和性质

晶体按组成的微粒和相互结合的键型不同，可分为金属晶体(金属键)、离子晶体(离子键)、共价晶体(共价键)、分子型晶体(分子间作用力)、氢键型晶体(氢键)和混合键型晶体(多种键型)等。不同键型的晶体由于微粒之间结合力不同，从而具有不同的空间结构和电子结构以及差异很大的物理化学性质，所以研究晶体结构必须同时讨论其化学键性质。晶体是一种固体物质，它与气体的分子不同，它的化学键与气体分子的化学键有一定的差异，它的化学键要用固体的化学键理论讨论。

8.1 金属的结构和性质

8.1.1 金属键和金属的通性

在100多种化学元素中，金属元素约占80%左右。金属有许多共同的性质：不透明、有金属光泽、具有良好的导电性能和传热性能、富有延展性等。金属的这些特征是它特定的内部结构的外在反映。

金属晶体中原子间有较大的结合能，例如气态钠原子转化为晶态钠所放出的能量为108.8kJ·mol^{-1}，可见金属键能比分子间作用力(约10～20kJ·mol^{-1})和氢键(约50kJ·mol^{-1})大得多，所以金属晶体中的相互作用是一种较强的化学键。金属键既不同于共价键，又不同于离子键，它是一种特殊的化学键。

早期的"古典自由电子论"将金属晶体中的金属键解释为：金属的正离子在空间紧密堆积，同时浸没在由金属价电子组成的"电子气"中形成金属晶体，这种正离子骨架与"电子气"的相互作用力便是金属晶体中的金属键。后来布洛赫(*F. Bloch*)和布里渊(*L.*

Brillouin)深入研究了电子在晶格的周期性势场中运动的特征，发展了固体能带理论。

(1) 能带理论

金属中电子在金属晶体内受恒定势场的作用做自由运动，若将这个势场视为金属晶体骨架对电子运动的限制，即金属表面势能由零变为无限大，以致电子被限制在金属内部运动，而不能离开金属表面。这就类似于三维势箱中的自电粒子，称为自由电子模型。先考虑一维势阱情况

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x),\quad 0<x<l$$

方程的解为

$$\psi(x)=Ae^{in\pi x/l},\quad E_n=\frac{n^2h^2}{8m_el^2},\quad n=\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$$

令 $k=n\pi/l$（也是量子数），上式为

$$\psi(x)=Ae^{ikx},\quad E_k=\frac{h^2}{8\pi^2m_e}k^2$$

自由电子的能量等于动能$\frac{P^2}{2m_e}$；德布罗依波长 $\lambda=h/p=2\pi/|k|$。k称为波矢量，$k>0$ 为正向传播；$k<0$ 为反向传播，$\psi(x)$代表了一个 k 方向传播的波长为 $2\pi/\lambda$ 的平面波。若 l 是宏观数量级大小，则相邻能级间隔是极小的，因此，E_k 和 k 都近似为连续变化，上面 $E_k\sim k$ 的表达式如图 8-1(a)所示，为一条抛物线。

实际上金属电子是在周期性势场 $V(x)=V(x+ma)$ 中运动的，式中 m 为整数，a 是一维晶胞长度。布洛赫证明，由于 $V(x)$的周期性，从而使哈密顿函数和相应的波函数也是 a 的周期性函数，$\psi(x)$具有下列形式

$$\psi(x)=\Phi_k(x)\exp(ikx) \tag{8-1}$$

其中 $\Phi_k(x)=\Phi_k(x+ma)$，称为布洛赫函数(BF)。它表示在 k方向传播，其波长为 $2\pi/\lambda$，并以 $\Phi_k(x)$调幅的平面波。当 $k=0$，$\psi_0(x)=\Phi_0(x)$，为布洛赫函数的周期性因子，它描述电子在晶胞内的运动。e^{ikx}为布洛赫函数的平面波因子，它描述电子的传播即电子的

共有化运动。由于 $\psi_k(x)$能描述电子在晶体内的周期性势场中的运动状态，所以也称为晶体轨道。当 $\Phi_k(x)$为常数时，便还原为无周期性势场时的自由电子运动状态。

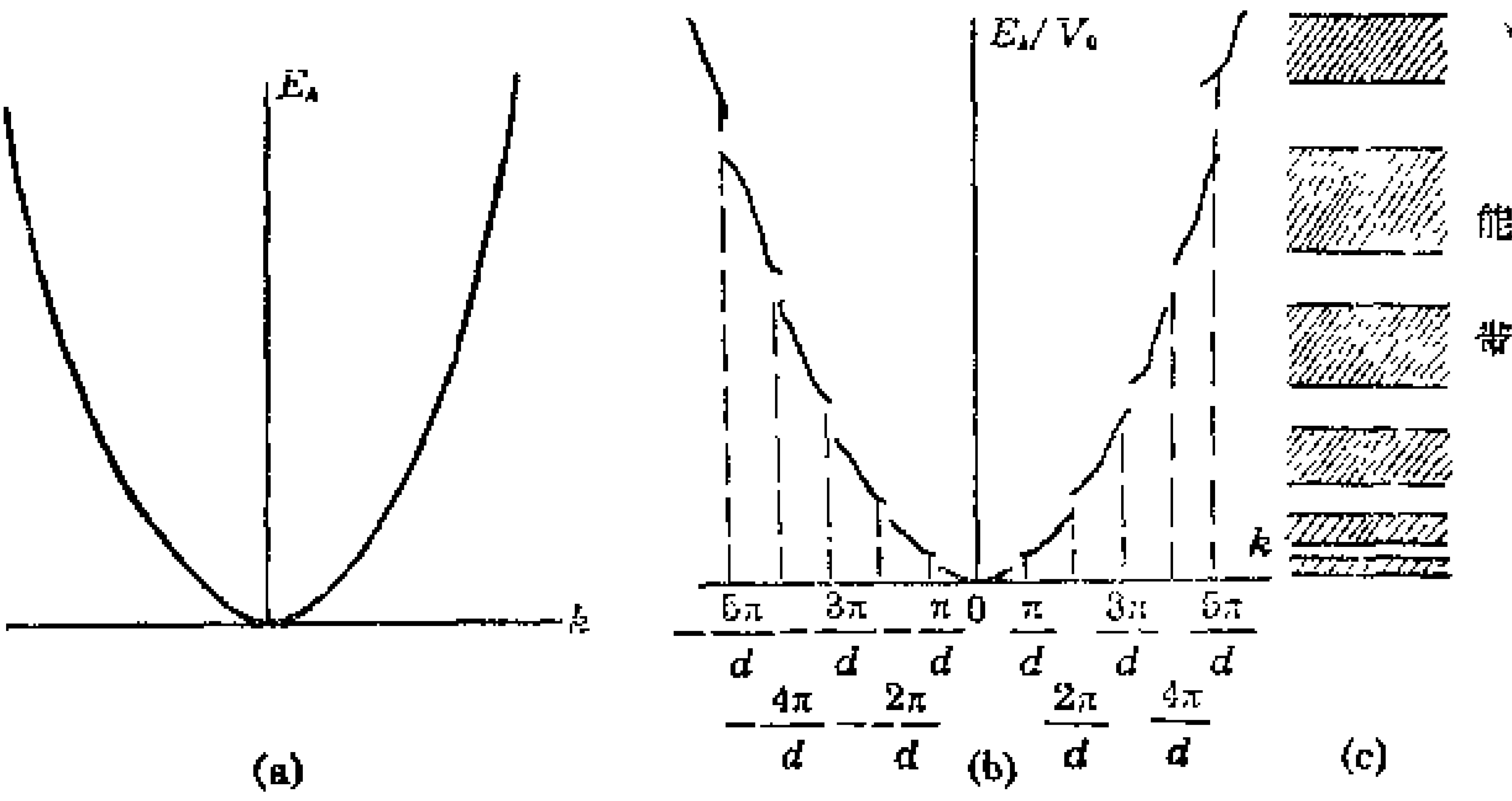


图 8-1　一维晶格的能量曲线

(a) 自由电子　(b) 周期性势场中的电子　(c) 对应的能带

在电子受周期性势场影响时，用微扰理论解薛定锷方程，将周期性势场 $V'(x)=\sum V_m\cos(2m\pi x/a)$作为算符的微扰项，求得能量为

$$E_k=E_0+E'=\frac{k^2h^2}{8\pi^2m_e}+E' \tag{8-2}$$

其中微扰能 E'为

$$E'=\begin{cases}0 & k\neq\pm n\pi/a\\ \int_0^l\psi_k^*(x)V'(x)\psi_k(x)\,\mathrm{d}x & k=\pm n\pi/a\end{cases} \tag{8-3}$$

这一结果说明当 $k\neq\pm n\pi/a$ 时，能量 E 和 k 的关系同自由电子；在 $k=\pm n\pi/a$ 时，能量发生一个跃变，由 E_0跳到 E_0+E'(如图8-1(b)中实线所示)，而不能取两者的中间值，从 E_0到 E_0+E'的范围称为禁区(或称禁带)，它的宽度为 E'。因此，电子的能量被限制在某些区域中，这些电子能量允许取的区域称为能带，一个能带是由许多几乎是连续的能级构成的(每个能级对应一个 k 值)，能带

之间被禁区隔开(见图 8-1(c))。将 x、k 和 a 改为三维空间的矢量，就得到三维晶体的布洛赫函数和相应的能量公式，其最后形成能带的结论与一维情况是一致的。

(2) 分子轨道法解释能带理论

用分子轨道法同样可以讨论金属晶体中的能带理论。例如金属 Li 是体心立方结构的晶体。Li 原子的电子组态是 $1s^22s^1$，假设它的 $2s$ 价电子可以在晶体中自由运动。ψ_m 代表晶体中的单电子波函数，它是由晶体中 N 个 Li 原子的 $2s$ 轨道线性组合而成 $\psi_m=\sum_n a_{mn}\phi_n$。薛定锷方程为

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2+V\right]\psi_m=\varepsilon_m\psi_m$$

其中 V 是 Li^+ 离子形成的周期性变化势场。用 HMO 方法处理这个体系，先考虑一维情况。由于存在周期性边界条件，第 $N+1$ 个原子与第 1 个原子有相同的环境，于是与环烯烃处理方法相同，得本征值和本征函数

$$\varepsilon_m=\alpha+2\beta\cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right) \tag{8-4}$$

$$\psi_m=\sum_n \phi_n\exp\left(\frac{2\pi imn}{N}\right) \tag{8-5}$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm N/2$$

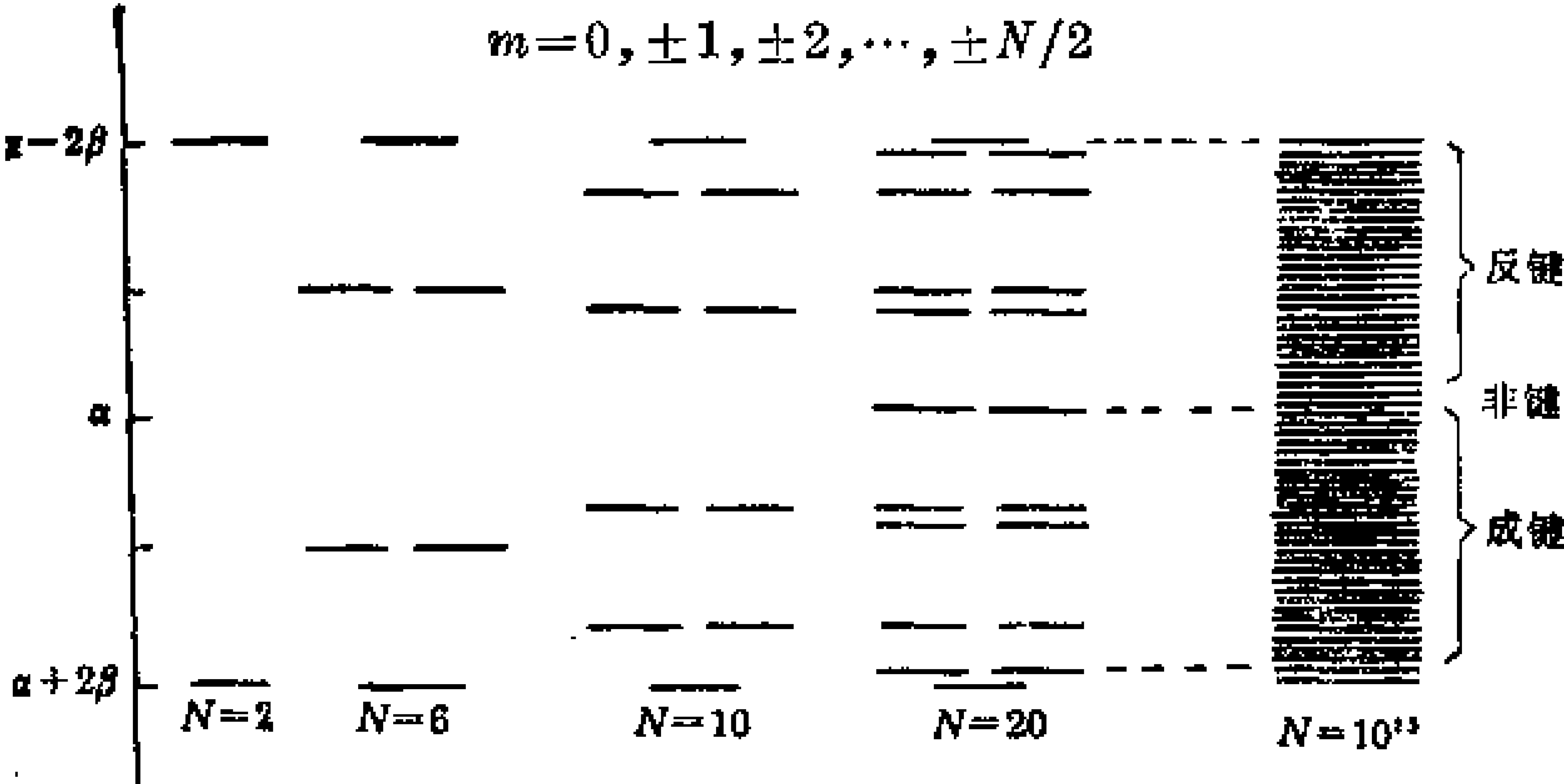


图 8-2 N 个原子共轭环的能级分布

图 8-2 画出了 $N=2,6,10,20$，和 10^{23}五种情况的能级分布。

由于 $\alpha+2\beta\leqslant\varepsilon_m\leqslant\alpha-2\beta$，因此，当 N 变得很大时，各能级间隔就很小，晶体中可认为 N 趋近于无穷大，能级就形成连续谱带，即为能带，能带宽度为 4β。

一维晶体中相邻 Li 原子间距为 a（即势场变化周期），$r_n=na$ 表示第 n 个 Li 原子位置。可以令：

$$k=\frac{2\pi m}{Na},m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm\frac{N}{2} \tag{8-6}$$

代入本征函数后

$$\psi_k=\sum_n\Phi_n\exp(jkr_n) \tag{8-7}$$

这就是一维情况下，描述周期性势场中电子运动的布洛赫函数。对应本征值为

$$\varepsilon_k=\alpha+2\beta\cos(ak) \tag{8-8}$$

如果 N 非常大时，k 可取 $-\frac{\pi}{a}$ 到 $\frac{\pi}{a}$ 范围内的任何值，在这个范围内能量 ε_k 是连续的，这些能级就形成一个能带。这样的讨论同样适用于晶体中 Li 的 1*s* 轨道组成的 1*s* 能带和 2*p* 轨道组成的 2*p* 能带…。

晶体中 N 个原子的每一种能量相等的原子轨道，组成的一组伸展在整块金属晶体中的非定域分子轨道，即晶体轨道（可用布洛赫函数表示），形成一个能带。每个能带都有一定的能量范围，相邻原子轨道重叠少的内层轨道由于 β 绝对值小，所形成的能带较窄，轨道重叠多的外层原子轨道由于 β 绝对值大，所形成的能带较宽。有时也会出现两个相邻较宽能带相互交盖的情况（参考图 8-3）。各能带按能量高低排列起来成为能带结构。图 8-3 画出金属锂、钠和镁的能带示意图。由图可见，由于锂的 1*s*，钠的 1*s*、2*s*、2*p*，镁的 1*s*、2*s*、2*p*、3*s* 轨道都充满电子，形成相应的能带称为满带；而锂的 2*s*、钠的 3*s* 轨道是半充满的，它们形成的能带是有电子而未充满的，所以称为导带；那些空轨道，如锂的 2*p*、镁的 3*p* 轨道组成的能带则称为空带。能带之间的区域电子不能存在，称为禁区（或称禁带）。能带发生部分重叠时称为叠带，满带与空带重

叠，会使满带变成导带，例如镁的 $3s$ 和 $3p$ 能带重叠，从而使 $3s$ 和 $3p$ 组成一个导带。

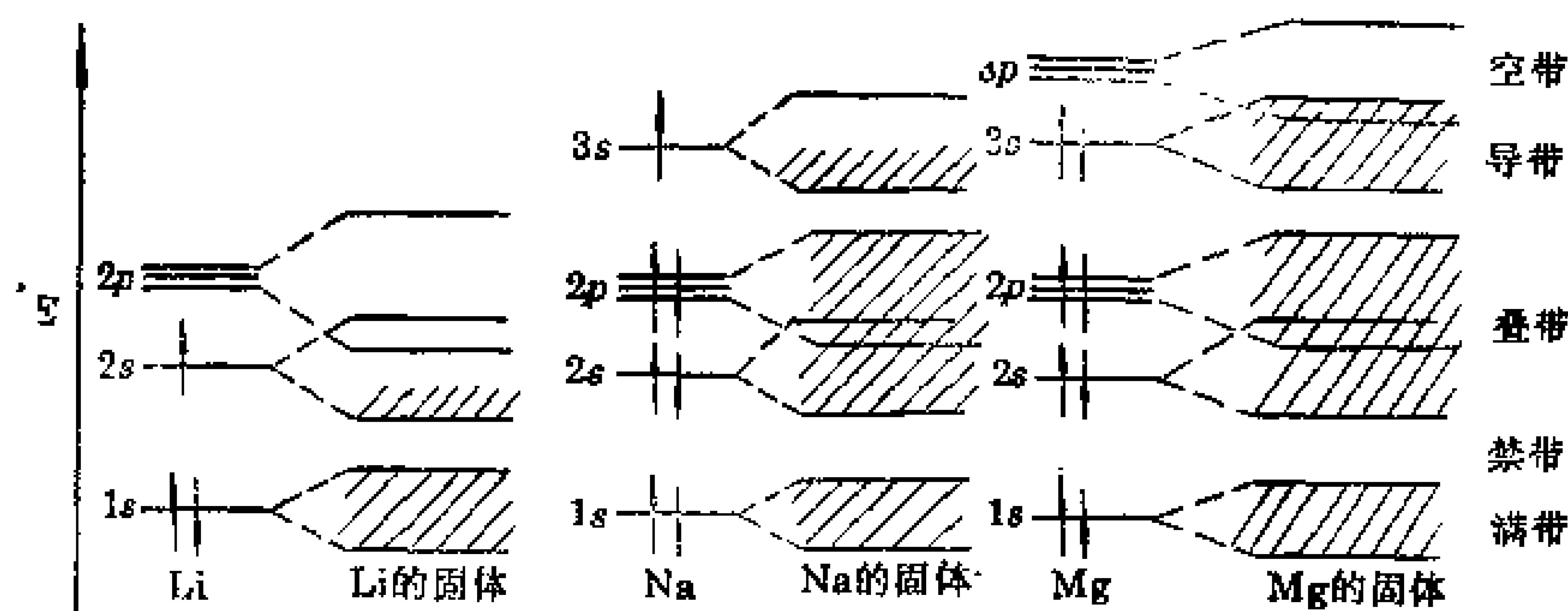


图 8-3　固体能带示意图

(3) 金属的一些特性

金属原子都有未充满的价轨道，它们形成的能带称为价带，显然价带中电子也是未充满状态，大部分价电子处在价带下半部，从而使金属体系能量降低形成稳定的金属键。

金属能带中能级是连续分布的，因而电子热运动会使它并不是严格按能量最低原理进行分布。电子的自旋量子数为半整数，它是一种费米子，它在各能级上的分布服从费米-狄拉克的统计分布。

$$f_{F-D}=\frac{1}{[e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)kT}+1]} \tag{8-9}$$

式中 f_{F-D} 为电子在能级 ε 上的概率，ε_F 为费米能级。当 $\varepsilon=\varepsilon_F$ 时 $f_{F-D}=\frac{1}{2}$，即能量等于费米能量的状态，电子填充概率为$\frac{1}{2}$。当 $T\to0$ 时，$f(\varepsilon<\varepsilon_F)=1$，$f(\varepsilon>\varepsilon_F)=0$，这说明在温度为 0K 时，费米能级是电子可能占据的最高能级，ε_F 起着限制电子运动范围的作用。在一般温度下，如果 $\varepsilon-\varepsilon_F=kT$，则 $f(\varepsilon)=0.27$，可见金属的未充满能带中，大部分电子处于费米能级以下，少数电子处于费米能级以上，在费米能级以上存在少量容易流动的电子，在费米能级以下存在容易流动的孔穴。这种特点是离域的共价轨道中的电子

所没有的。

金属电子在能带中分布的上述特点能很好地解释金属的导电现象。金属在外电场作用下，导带中的电子接受电场能量而改变其能量分布状态，高于费米能级的电子和低于费米能级的空穴的存在，从而得到净的电流而导电。满带充满电子，电子能量分布不可能改变，因此无法导电；空带中没有电子，也不能导电。因此，导体的能带结构特征就是存在导带。绝缘体的特征是只有满带和空带，而且最高满带和最低空带间的禁带较宽，$E' \geqslant 5eV$，一般情况下，难以将满带电子激发到空带。半导体的特征是最高满带和最低空带间禁带较窄，$E' < 3eV$，在较强的外场作用下，部分满带电子可跃入空带，使原来的满带和空带都成为导带，从而能够导电。参考图 8-4。半导体起导电作用的是被激发后的电子和激发后剩下的"孔穴"，它们成为负的和正的(n 型和 p 型)载流子。在这种晶体中掺入富电子或缺电子的杂质，则 n 型和 p 型载流子的数目会发生变化，于是产生"n 型半导体"或"p 型半导体"。有的杂原子的能级正处在禁带的中间，这样掺杂就相当于改变禁带宽度，从而改变半导体的导电性能。

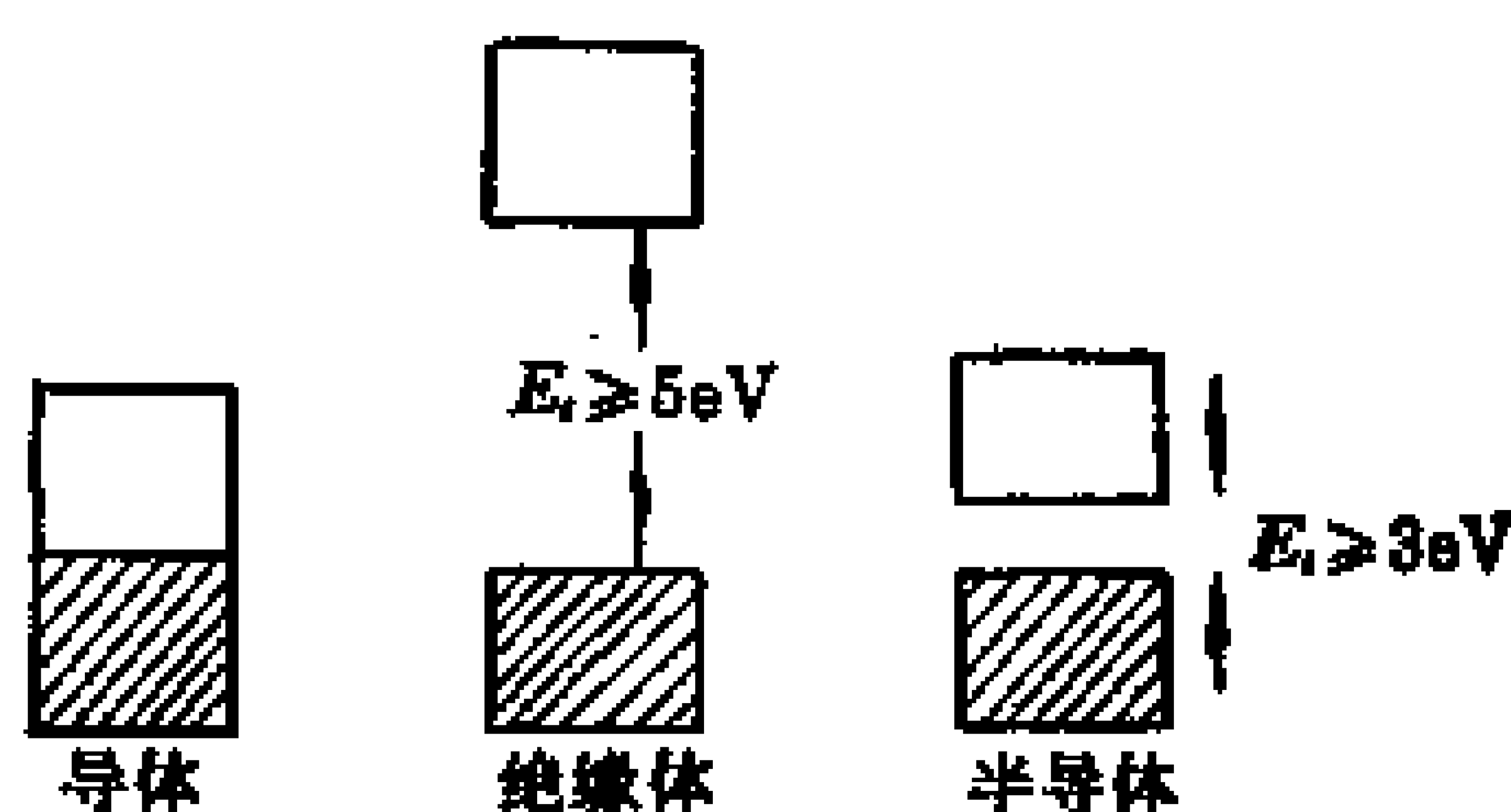


图 8-4 导体、绝缘体和半导体的能带结构特征

由能带理论可以看出金属键本质是金属原子的价电子公有化于整个金属大分子，电子由原子能级进入晶体的能带，形成离域的多中心键，电子的高度离域使体系能量有较大的降低，从而形成一种各原子间的强烈相互吸引力，这就是金属键。能带中高度离域、活动自由的价电子也称为"自由"电子。导带中的自由电子使金属具有良好的导电、传热性能；自由电子能级的连续性使它能吸收可

见光并及时放出，于是金属不透明而有光泽；金属原子价电子的 s 轨道的球对称性，使它们之间发生轨道重叠时，没有方向性和数目的限制(只要空间允许)，所以金属键没有饱和性和方向性；金属原子的正离子是球对称的电子云，它们具有最紧密堆积的结构和高的配位数；最紧密堆积的球形正离子间的相对位移，不会破坏金属键，因此金属大都有良好的范性(延展性)。

8.1.2 金属单质的三种典型结构

由于金属原子的价电子进入金属能带，因此金属原子已相当于离子状态，电子云球对称的状态造成了单质金属为等径圆球的紧密堆积结构(金属键的作用力使各原子紧密的堆积)。

一维的等径圆球的紧密堆积为一维密置列，将每个球抽象为一个几何点就构成直线点阵，可用平移群 $\boldsymbol{T}_m = m\boldsymbol{a}$，$m=0$，$\pm1$，$\pm2$，…表示。二维等径圆球的紧密堆积为二维的密置层。如图 8-5 所示。将每个圆球抽象为一个几何点，就构成平面点阵，可用平移群 $\boldsymbol{T}_{m,n} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b}$，$m$、$n=0, \pm1, \pm2, \cdots$ 表示，以 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 为边可将平面点阵划分成一组六方格子，该结构具有 C_6 旋转轴，每个球的配位数为 6，每 3 个球围成一个空隙，每个六方格子中含有一个球和两个空隙，空隙有两种，有三角形顶点向上和向下之分。

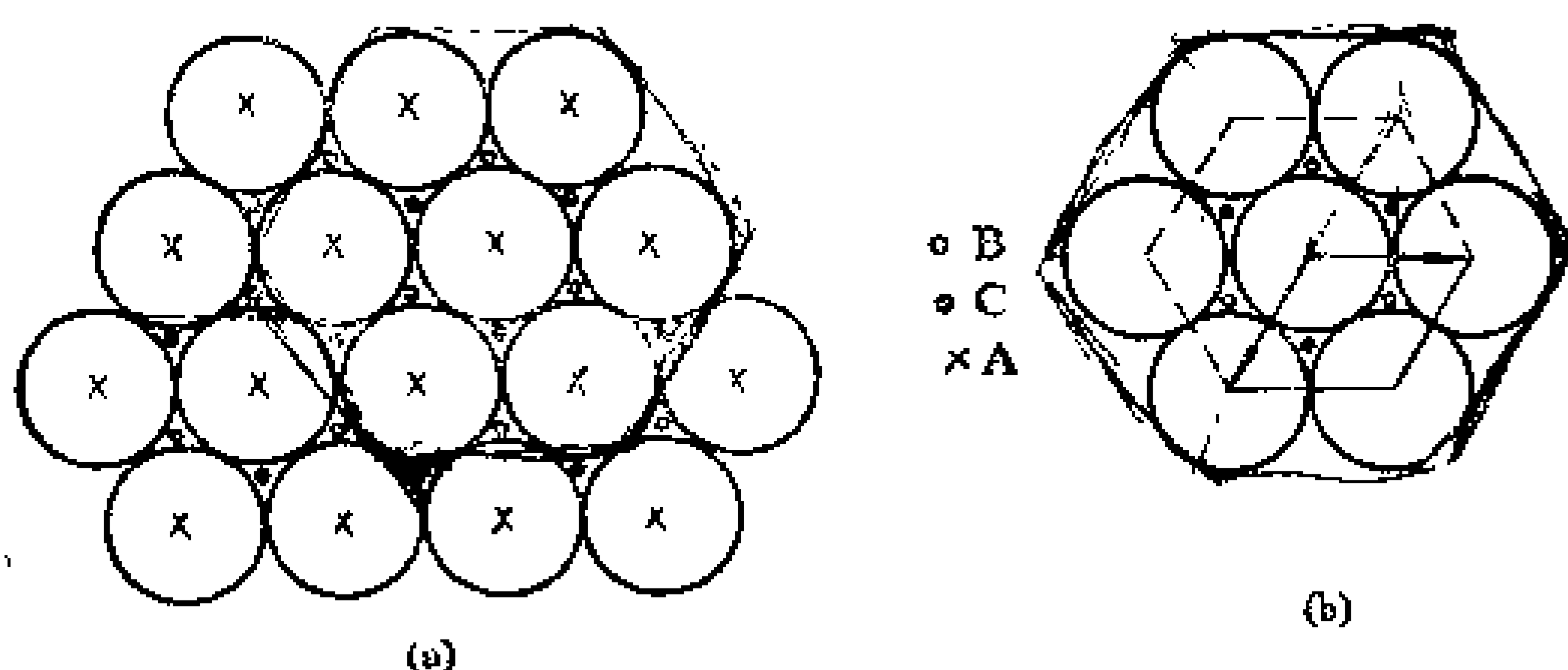


图 8-5 等径圆球的密置层 (a)和从中划分出的平面六方格子(b)

两层等径圆球的紧密堆积如图 8-6 所示，上层球的球心对准下层的空隙中心，这种堆积为最紧密堆积方式。在这种密置双层

中，存在两种不同的空隙，如图 8-7 所示。第一种是由下面一层的3个球的空隙对准上面一层球的球心，这样便由 4 个球组成一个空隙，如图 8-7(b)所示。

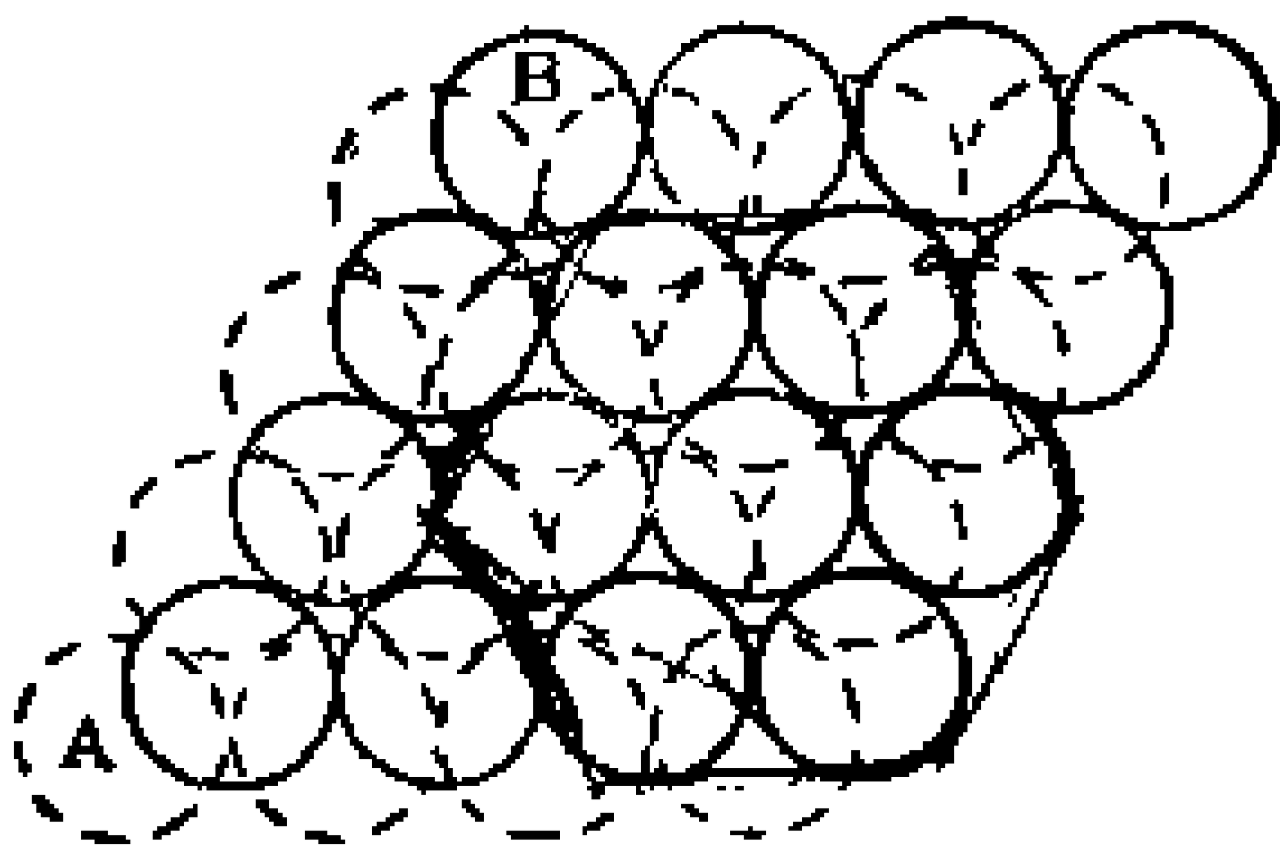


图 8-6 密置双层

若将这 4 个球的球心连接起来，就构成一个正四面体，所以这样的空隙称为四面体空隙。第二种是由下一层的一个向上的空隙与上一层一个向下的空隙对准，这样便由 6 个球组成一个空隙，如图 8-7(a)所示。若将这 6 个球的球心连接起来，就构成一个正八面体，所以这样的空隙又称为正八面体空隙。由图可见，四面体空隙小于八面体空隙，四面体空隙中能容纳的小球要比八面体空隙能容纳的小球更小。在密置双层的基础上，讨论等径圆球的三维紧密堆积：

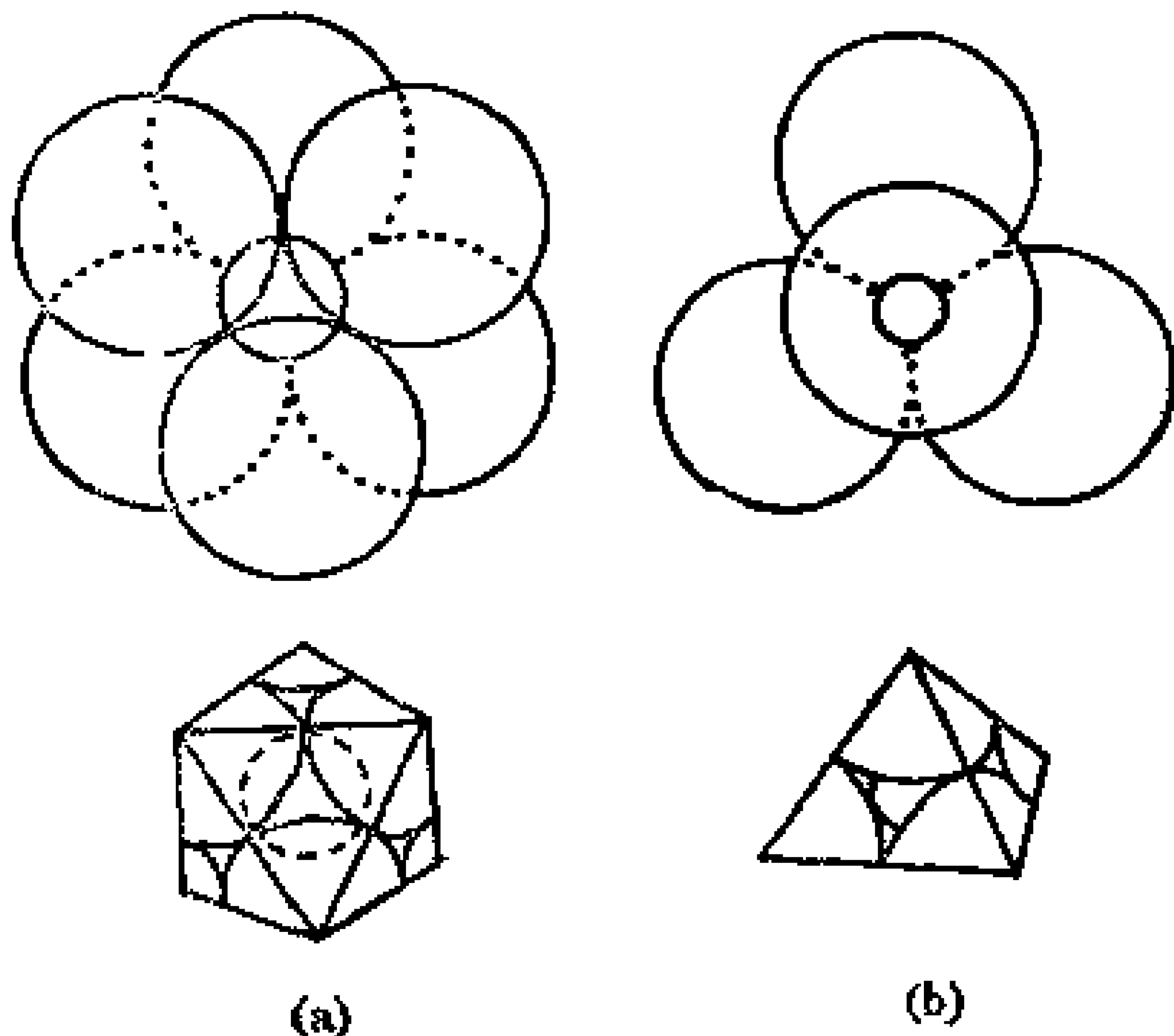
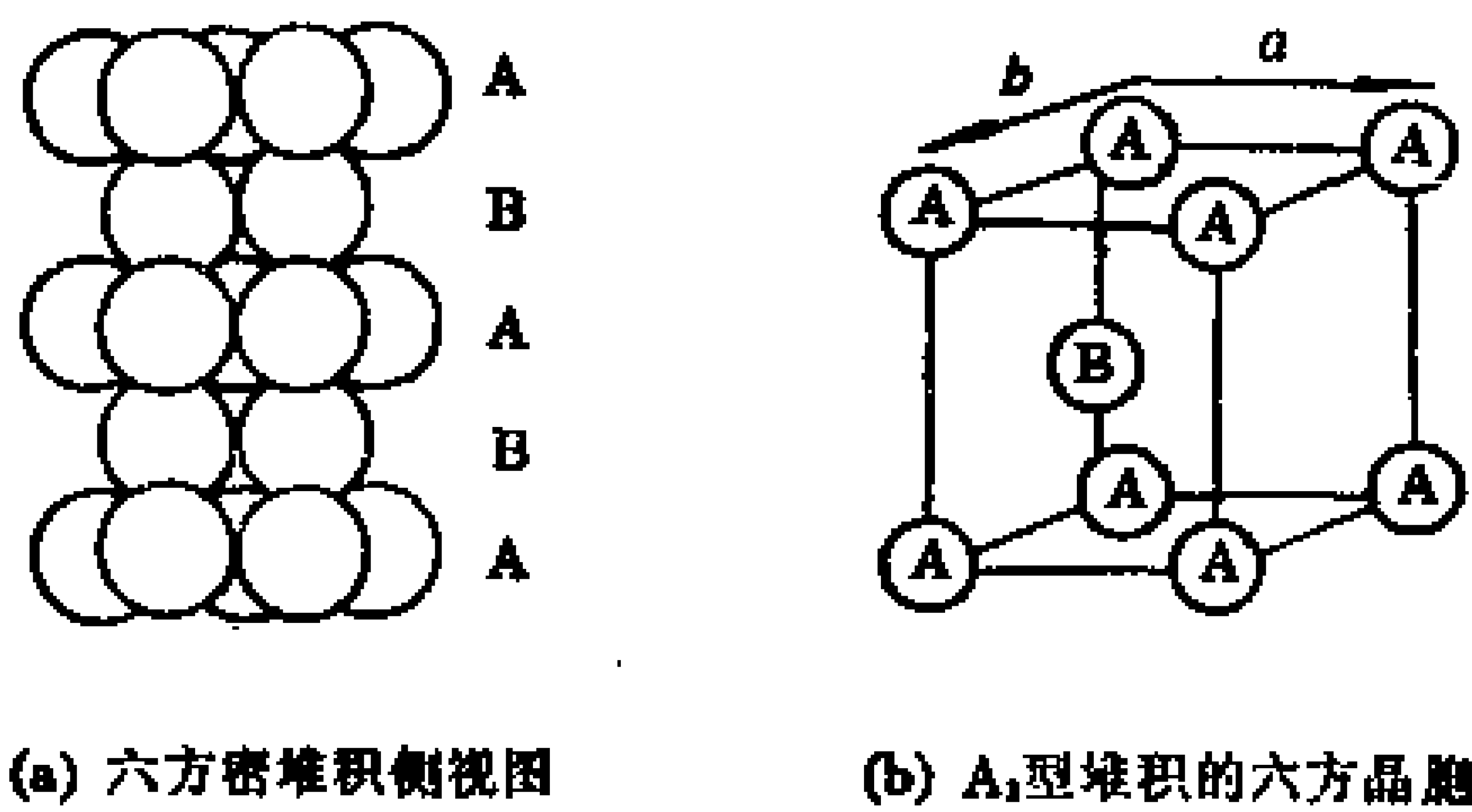


图 8-7 正八面体与正四面体空隙

(1) A_3型密堆积(六方最密堆积)

等径圆球的三维最紧密堆积有两种不同的方式，它们都是将

二维密置层沿垂直于层的方向堆积而得。设第一层为 A 层，第二层为 B 层(两层堆积为密置双层)，第三层球的球心对准第一层的球心，第四层的球心对准第二层…，这样便构成 $ABAB$…型式的密置层堆积，如图 8-8(a)所示。这种堆积称为 A_3型密堆积。若将各球抽象成一个阵点，便构成三维空间点阵，该点阵能划分成六方空间点阵单位，对应的晶胞为六方晶胞，如图 8-8(b)所示，所以这种堆积又称为六方最密堆积。



(a) 六方密堆积侧视图　　(b) A_3型堆积的六方晶胞

图 8-8

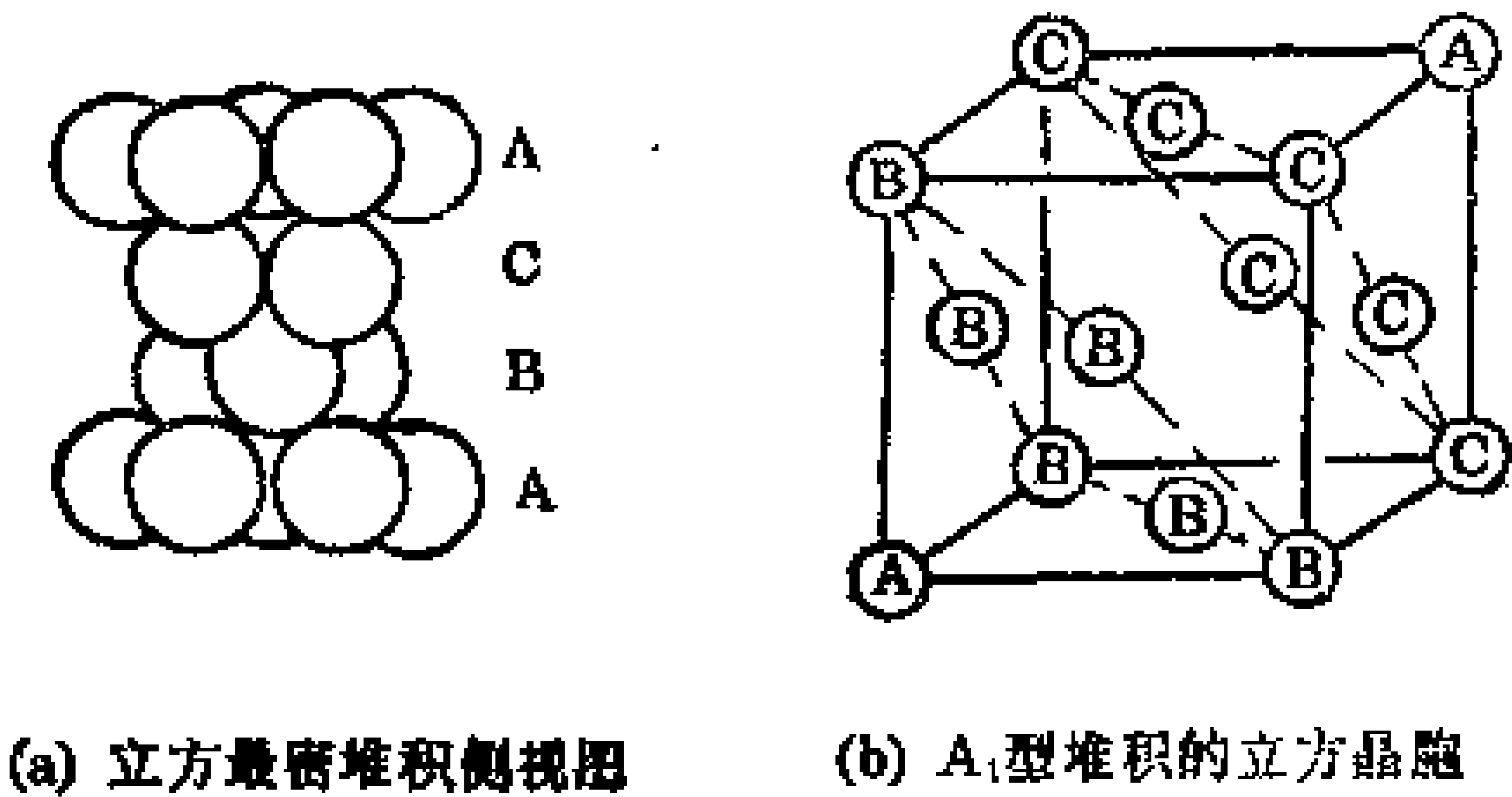
A_3型紧密堆积的六方晶胞中含有两个球，它们的分数坐标为：$0,0,0$；$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$。每个球的配位数为 12(同层6个，上、下两层各为 3 个)。每个晶胞中存在 2 个八面体空隙(空隙中心的分数坐标为：$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}$；$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$)，存在 4 个四面体空隙(分数坐标为：$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}$；$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{8}$；以及 c 轴方向的晶棱上$\frac{1}{8}$和$\frac{7}{8}$处)。因此，A_3 型密堆积中的球数：八面体空隙数：四面体空隙数$=2:2:4(1:1:2)$。晶胞中球占据的体积比晶胞体积的值称为堆积系数或称为空间占有率，六方紧密堆积的堆积系数为

$$堆积系数=\frac{2\times\frac{4}{3}\pi R^3}{V_{晶胞}}\times 100\%=74.05\%$$

这是等径圆球的最高堆积系数，所以 A_3 型密堆积是一种最紧密的堆积。晶胞中的(0,0,2)晶面就是等径圆球的密置层，当晶体受到外力，晶体中原子发生相对位移，按密置方向产生滑移后，并不破坏金属键，所以密置层又称为滑移层，正因为很多金属中滑移层的存在使金属晶体具有较好的范性。例如，单质金属 Mg、Ti、Zn、Ru、Cd 等都具有 A_3 型密堆积结构(各种金属元素晶体的结构详见附录五)。

(2) A_1 型密堆积(立方最密堆积)

第一层密置层为 *A* 层，第二层为 *B* 层(构成密置双层)，第三层为 *C* 层，使 *C* 层球的球心的投影位置对准第一和第二层中球组成的八面体空隙中心，第四层的投影与第一层重合，第五层与第二层重合，第六层与第三层重合…，形成 *ABCABC*…型式的密置层堆积，如图 8-9(a)所示。这种堆积称为 A_1 型密堆积。若将晶体中各球抽象成几何点，构成的三维空间点阵可划分成立方 *F* 空间点阵单位，对应的晶胞为立方晶胞，如图 8-9(b)所示。因此，这种堆积又称为立方最紧密堆积。



(a) 立方最密堆积侧视图　　(b) A_1 型堆积的立方晶胞

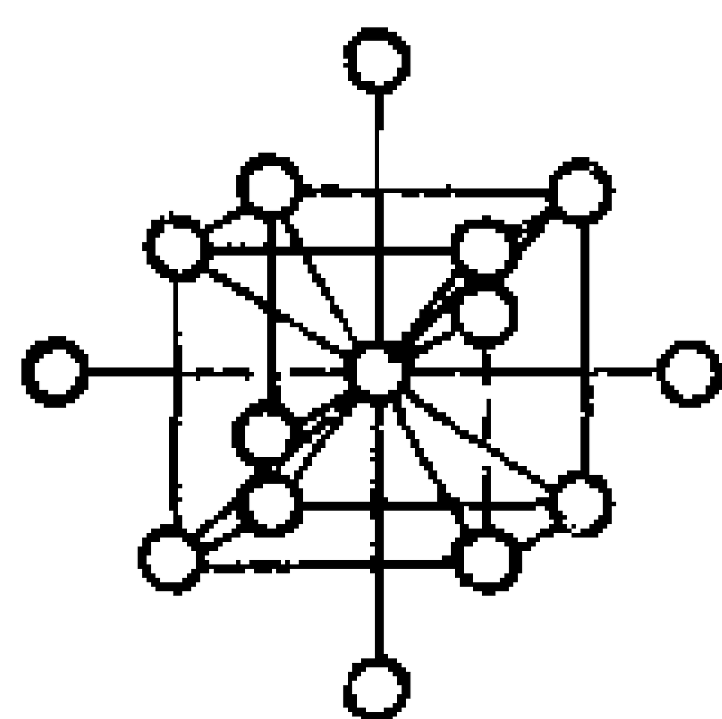
图 8-9　A_1 型密堆积结构

A_1 型密堆积的立方晶胞中含有 4 个球，它们的分数坐标为：0，0，0；$\frac{1}{2}$，0，$\frac{1}{2}$；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，0；0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$。配位数为 12。每个晶胞中存在 4 个八面体空隙(棱中心处和立方体中心处)和 8 个四面体空隙(读者自己察看)。因此，球数：八面体数：四面体数＝4:4:8(1:

1:2)，与 A_3型紧密堆积相同，其堆积系数同样为 74.05%，也是一种最紧密堆积。晶胞中垂直于体对角线方向的晶面为等径圆球的密置层，即晶体的滑移层。由于立方紧密堆积中的滑移层方向比六方紧密堆积中多，所以立方紧密堆积金属的范性比六方紧密堆积金属的范性好。例如，Cu、Ag、Au 和 Pt 等单质金属都有很好的机械加工性能。

(3) A_2型堆积(立方体心堆积)

A_2型堆积中无密置层存在，这种晶体的晶胞为立方体，在立方体顶点及体心位置上占据圆球，如图8-10所示。每个晶胞中存在两个球，它们的分数坐标为：0,0,0；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$。每个球有相邻的 8 个球配位，球心间距为 $2R$(R 为球的半径)，还有距离稍远的 6 个球配位，球心间距为$\frac{4}{\sqrt{3}}R$，可以认为 A_2 型密堆积中球的配位数为 8 到 14 之间。它的堆积系数为 68.02%。


图 8-10　A_2型结构

A_2 型堆积的晶体为立方体心点阵结构。由于堆积系数较低，所以晶胞中空隙较多，共有 6 个压扁的八面体空隙，12 个变形的四面体空隙和 24 个三角形空隙。晶体中没有密置层，以致A_2 型堆积的金属比A_1、A_3 型紧密堆积的金属范性差。例如，金属Na、K、Li、Rb 和 Cs 等都为 A_2型堆积结构。

除了 A_1、A_3、A_2型堆积以外，有的金属单质结构也存在A_4、A_{10}等形式。但是 A_1、A_3和A_2型堆积是绝大多数单质金属的结构。各种单质金属结构及有关数据可参考附录中的金属元素晶体的结构表。

8.1.3　金属的原子半径

金属单质的结构比较简单。由 X射线衍射实验可得晶胞参数，进一步可求出相邻原子间的距离，金属原子半径即为金属单质晶

体中相邻原子间距离的一半。一种金属若有两种不同的晶体结构，则可有两种不同的原子半径，为了统一不同配位数时原子半径的差异，规定一种相对半径。以实验得到的配位数为 12 的 A_1和 A_3型金属原子半径的相对值为 1.00；则同一元素配位数为 8 的 A_2型金属原子半径的相对值为 0.97；配位数为 6 时约为 0.96；配位数为 4 时约为 0.88。表 8-1 中列出的金属原子半径为折合成配位数为 12 的值。例如，表中 A_2型金属钽(Ta)，配位数为 12 时原子半径为 147pm，实际 A_2型结构中金属原子半径为 143pm。

由表 8-1 可见，金属原子半径变化有一定规律：

a．同一族原子半径随原子序数 Z 的增加而增加，这是由于电子层数增加的缘故。

b．同一周期的原子半径随 Z 的增加而减小，这是由于电子层数不变，核电荷数增加使原子半径收缩的缘故。

c．对同一周期的过渡金属元素而言，由于电子填入$(n-1)d$轨道，使有效核电荷增加较少，半径收缩慢，而电子数的增加又使半径略有增加，这两个因素的共同作用，使原子半径随 Z 的增加，开始有所下降，后来又有所上升。

d．镧系元素随 Z 的增加，核电荷数增加，电子进入 $4f$ 轨道，屏蔽效应不很大，以致原子半径明显减小，形成“镧系收缩效应”。

有些元素的原子半径十分相近，例如 Zr 和 Hf、Nb 和 Ta、Mo 和 W，它们是一些极难分离的元素；又如 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 六个元素的原子半径和化学性质相似，通称为铂族元素。

8.1.4 合金的结构和性质

两种或两种以上的金属元素经熔合后(也可以是一些非金属元素)，形成的宏观均匀体系即为合金。按合金的结构和相图等特点，合金一般可分为金属固溶体、金属化合物和金属间隙化合物三类。两种金属的电负性、化学性质、原子半径和单质结构的差异大小决定了这两种金属形成合金的类型—相似相溶。

(1) 金属固溶体

表 8-1 金属单质晶体的结构和配位数为 12 的金属原子半径 （单位Å）

Li	Be													
A2	A3													
1.58	1.12													
Na	Mg												Al	Si
A2	A3												A1	A4
1.92	1.60												1.43	1.17
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
A2	A1,A3	A3,A1	A3	A2	A2	A12	A1,A2	A1,A3	A1	A1	A3	A11	A4	
2.38	1.79	1.66	1.47	1.35	1.28	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.53	1.39	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
A2	A1	A3	A3	A2	A2	A3	A3	A1	A1	A1	A3	A6	A4	A7
2.53	2.15	1.82	1.60	1.47	1.40	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.52	1.67	1.58	1.61
Cs	Ba	稀土	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
A2	A2		A3	A2	A2	A3	A3	A1	A1	A1	A10	A3	A1	A7
2.72	2.24	1.82	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55	1.71	1.75	1.82
Fr	Ra	Ac												
→	A2	A1												
—	2.229	1.878												

由单质结构相同的A和B两种金属组成的固溶体，其结构一般与单质A和单质B金属结构相同，只是其中一部分原子被另一部分原子统计地置换，因此晶胞参数略有变化。在金属固溶体中每个原子位置被A占据的概率为x，则被B占据的概率为$1-x$，所以每个原子位置可视为占据了一个统计原子A_xB_{1-x}。固溶体A_xB_{1-x}中按x的变化范围，可分为完全互溶和部分互溶两类固溶体，若x变化范围为0到1之间任意值，则A和B可按任意比例互溶，称为完全互溶固溶体，若x只能在0到1之间某一范围内变化，则A和B的互溶程度是有限的，称为部分互溶固溶体。两种金属互溶程度大小由相似相溶规律决定。

按金属元素的原子半径和单质结构型式，过渡金属可分成三组

a．Cu、Ag、Au、Ni、β-Co、γ-Fe、Pt、Ir、Rh 等(单质金属为立方F结构)

b．α-Fe、V、Cr等(单质金属为立方I结构)

c．Mo、W等(立方I结构)

在这三组中，每种金属至少可与一种同组金属形成完全互溶固溶体。例如Ag-Au、Ni-Pd、Mo-W。

又如Zn在Ag中的溶解度为37.8%(原子Zn)，而Ag在Zn中的溶解度为6.3%(原子Ag)；Zn在Cu中的溶解度38.4%(原子Zn)，而Cu在Zn中的溶解度为2.3%(原子Cu)。这些就是部分互溶固溶体，显然一般互溶度是不可互易的。

无论是完全互溶的或部分互溶的固溶体，都可能存在无序状态和有序状态，而且无序状态和有序状态在一定条件下可以相互转化。无序状态的固溶体中，一种原子随机地取代另一种原子的位置，各原子的位置可视为占据一个统计原子A_xB_{1-x}；有序状态固溶体中各种原子占据各自的晶格位置，形成一种有序结构。图8-11为Au-Cu体系的相结构图形，其中(a)图为无序状态$Cu_{1-x}Au_x$；(b)图为有序状态Cu_3Au，其中Cu原子占据面心位置，Au原子占据顶点位置；(c)图为有序结构CuAu。金和铜属于同一

族金属元素，具有相同的电子组态，单质结构均为立方面心晶体，原子半径分别为 144pm 和 128pm(差别不大)，它们可以形成完全互溶的固溶体。

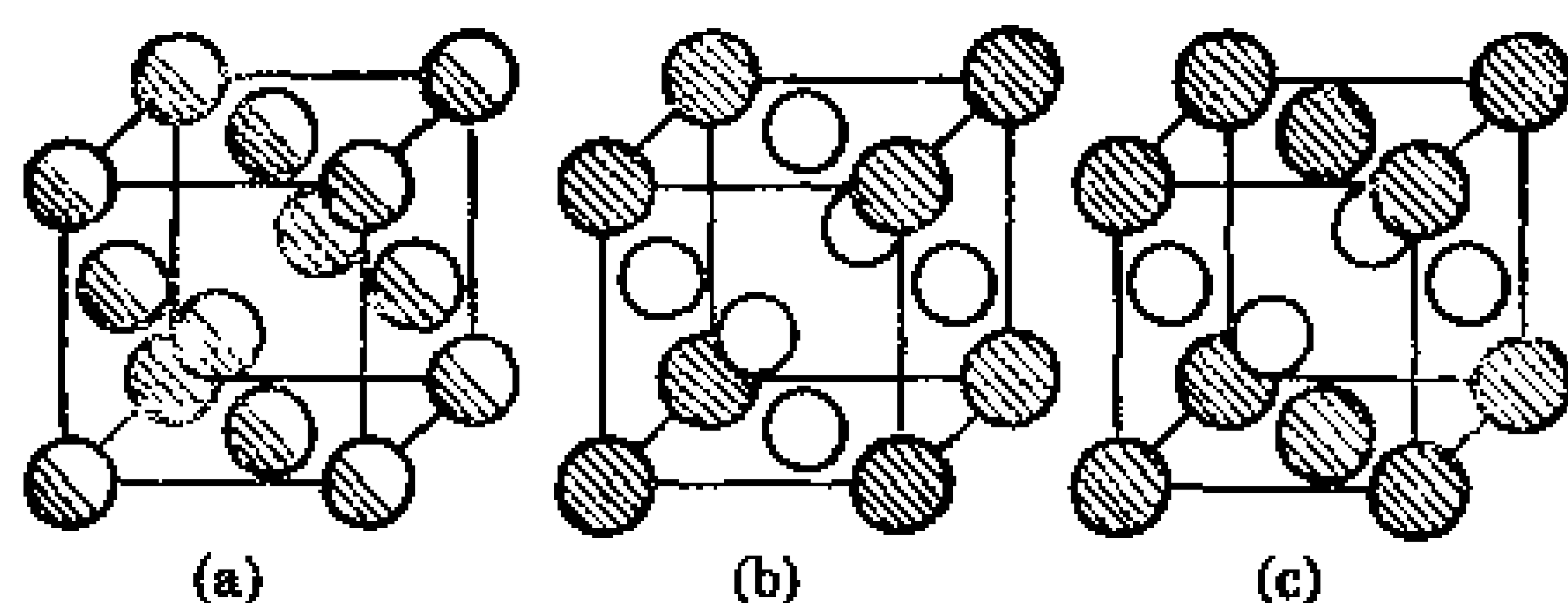


图 8-11 Au-Cu体系的相结构

(a)无序 $Cu_{1-x}Au_x$ (b) 有序的Cu_3Au (c) 有序的CuAu

将固溶体进行淬火处理，即快速冷却时，形成无序固溶体相，这种合金结构与单质一样，只是以统计原子代替 Cu 或 Au 原子，保持立方晶系 O_h 点群对称性(如上图(a)所示)。若将合金退火，即缓慢冷却时，金和铜原子各自趋向确定的晶格位置，形成有序的固溶体相。当组成为 Cu_3Au 的合金在低于 395℃通过等温有序化退火时，形成图 8-11(b)所示的简单立方结构，称为 α 相；当组成为 CuAu 的合金在低于 380℃通过等温有序化退火时，形成图 8-11(c)所示的四方晶系合金，称为 β 相。

有序的固溶体加热到一定温度时，会转变成无序结构，这个温度称为居里点 T_C。在此温度附近，合金的许多物理性质都会发生突变，这是由于有序结构遭到破坏而引起的。

(2) 金属化合物

金属化合物的结构型式一般不同于纯组分独立存在时的结构型式；A 和 B 形成的金属化合物中，两种原子有两套不同的结构位置，各占一套。金属化合物可分为组成确定的金属化合物物相和组成可变的金属化合物物相两类。例如 $CaCu_5$ 合金就是组成确定的化合物($AuCu_3$合金也可视为组成确定的化合物)；黄铜(Cu-Zn)体系中有五种组成不同的物相，称为组成可变的金属化合物。

$CaCu_5$合金结构如图 8-12 所示。(c)是 $CaCu_5$ 的六方晶胞，晶胞中含有 1 个 $CaCu_5$；(a)是由 Cu 和 Ca 共同组成的层；(b)是完全由 Cu 原子组成的层。$CaCu_5$合金结构是由(a)、(b)所示的层交替组成的。晶体结构中 Ca 原子有 18 个 Cu 原子配位，同层 6 个配位的原子间距(Ca-Cu)为 294pm，相邻两层的各 6 个配位的 Ca-Cu 为 327pm。

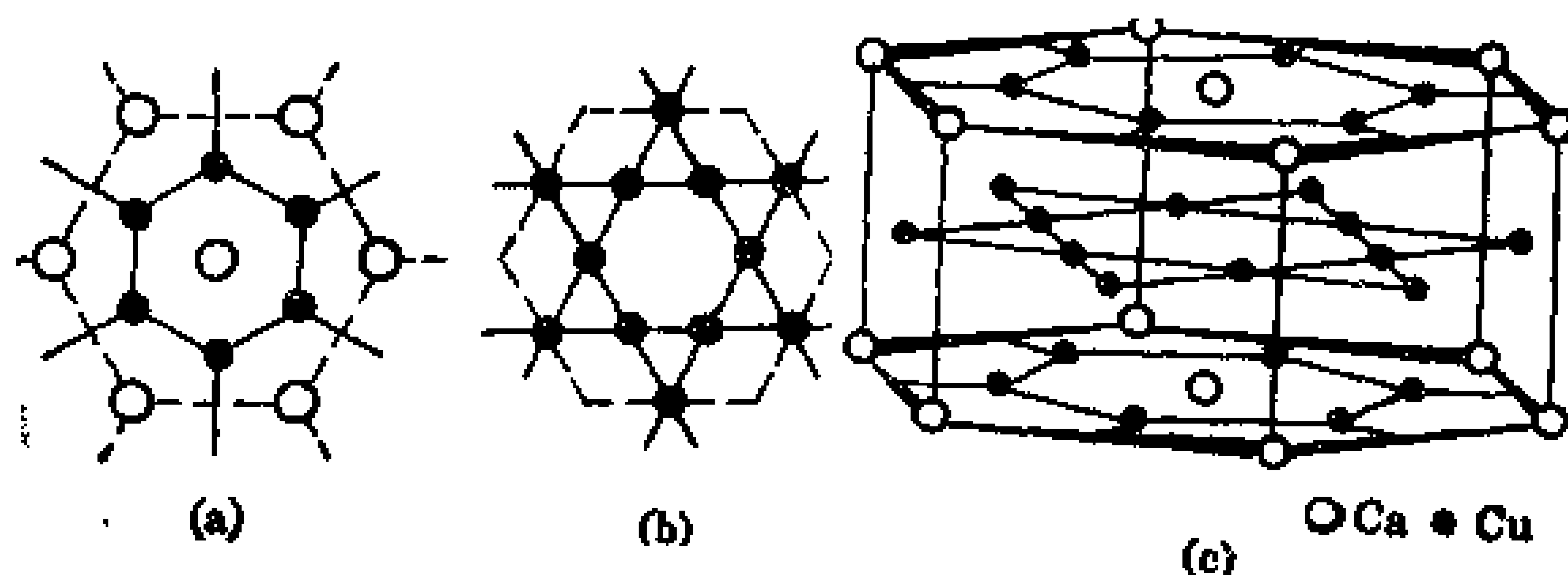


图 8-12 $CaCu_5$ 的结构

过渡金属元素与周期表中右半部的一些金属形成的合金体系，其结构通常取决于每个原子的价电子数之和，以及原子数之和。在计算价电子数时，Ⅷ族元素价电子数为 0；Ⅱb 族元素 Zn、Cd、Hg 为 2；Ⅰb 族元素Cu、Ag、Au为 1；Ⅲ族元素为 3；Ⅳ族元素为 4。化合物中价电子数与原子数的比值称为电子浓度，电子浓度决定晶体结构，因此这类合金又称电子化合物。电子浓度为 3/2 时，化合物具有体心立方结构，称为 β 相；电子浓度为 21/13 时，为复杂立方结构，单位晶胞中含 52 个原子，称为 γ 相；电子浓度为 7/4 时，具有六方结构，称为 ε 相。电子化合物的组成是可变的，随着组成的变化，合金体系内物相也可能发生变化。例如铜锌合金中，CuZn 为 β 相；Cu_5Zn_8为 γ 相；$CuZn_3$为 ε 相。在铜锌合金中，Zn 的含量在一定范围内可略有变化：β 相含 46%～51%的 Zn；γ 相含 58%～67%的 Zn；ε 相含 78%～86%的 Zn。

(3) 金属间隙化合物

由氢、硼、氮等非金属小原子填入过渡金属晶体结构的间隙而形成的合金称为金属间隙化合物，其组成可在一定范围内变化，又

可称为金属间隙固溶体。填入金属晶体间隙中的较小的非金属原子，不改变金属结构的特征和成键性质，同时又可与金属元素形成一定程度的共价键，因此间隙化合物除了仍具有金属光泽和良好的导电性以外，还具有硬度大、熔点高的特性，这些性质具有很大的应用价值。

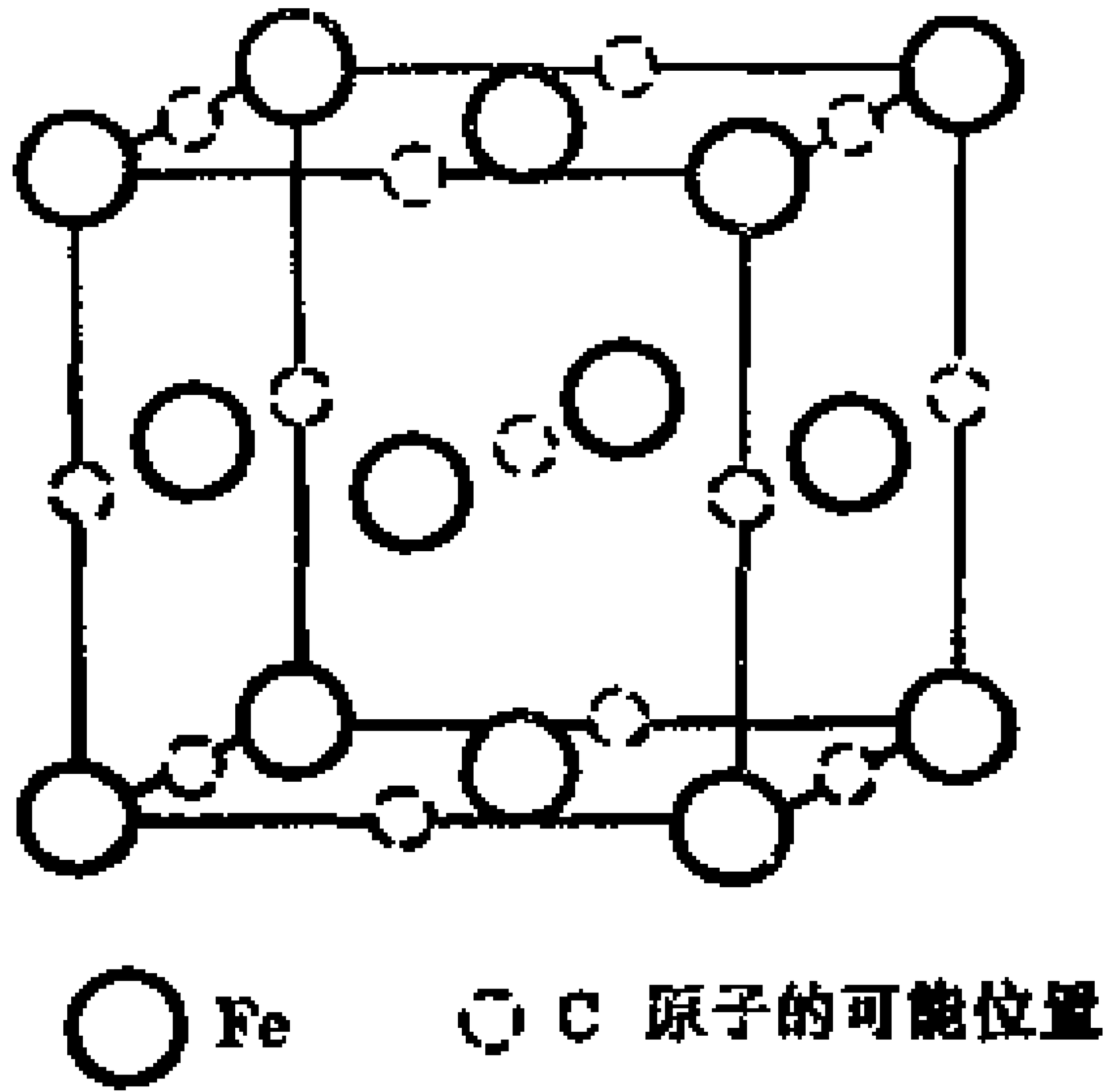


图 8-13 奥氏体的结构

钢铁是以铁和碳为基本元素的合金体系的总称。含碳量小于 0.02% 的叫纯铁，大于 2.0% 的称为生铁，介于这两者之间的称为钢，在钢中含碳量少于0.25%的称为低碳钢，介于0.25%～0.60%的称为中碳钢，大于0.60%的称为高碳钢。奥氏体是碳在γ-Fe中的间隙固溶体，在 723℃时，奥氏体中溶入的碳约为 0.8%(重量)，相当于铁原子和碳原子数之比约为 27∶1，即平均6～7 个面心立方晶胞中才有一个碳原子，碳原子的无序分布如图8-13 中虚线小球所示，此位置为八面体空隙，空隙的最小半径为54pm 。铁素体是碳在 α-Fe 中的固溶体，由于 α-Fe中八面体空隙小，所以铁素体溶碳量极低，在 723℃时最高含碳量约为0.02%。马氏体是碳在α-Fe 中的过饱和间隙固溶体。渗碳体是化学式为 Fe_3C 的化合物，含碳量为 6.67%，属于正交晶系。

8.2 离子晶体的结构和性质

离子化合物是指由正、负离子结合形成的化合物。在离子化合物中，电负性小的金属元素将部分价电子转移给电负性大的非金属元素，形成具有较稳定的电子组态的正、负离子(正、负离子也可以是多原子组成的基团，例如 NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-等)，正、负离子间相互作用力是一种远程的静电作用力，这种静电作用产生的结

合力即为离子键。由于正、负离子通常具有球对称的电子云，所以离子键一般没有方向性和饱和性。离子晶体中正、负离子可视为不等径圆球，离子晶体中正、负离子中心间距离即为正、负离子的半径和。具有稳定电子组态的正、负离子形成的离子晶体通常是绝缘体。

8.2.1 离子晶体的几种典型结构

由于球对称的正、负离子间是静电作用力，因此可将离子晶体视为不等径圆球的密堆积。离子晶体中的正、负离子各自与尽可能多的异性离子接触，使体系能量尽可能低，从而形成稳定的结构，因此，离子晶体具有较高的配位数。在密堆积中，较小的正离子进入较大的负离子的堆积空隙中，使离子晶体具有较大的硬度和相当高的熔点。

离子晶体的结构比较复杂，一般有六种典型的结构形式，其它常见的离子晶体有的与这些典型结构相同，有的则是它们的变形结果。这六种典型离子晶体的结构如图 8-14 所示，具体结构特征如表 8-2 所示。

8.2.2 离子键和点阵能

离子键的强弱可用点阵能(又称晶格能)来表示，点阵能的定义为：0K 时，1mol 离子化合物中正、负离子由相互远离的气态结合成离子晶体所放出的能量。

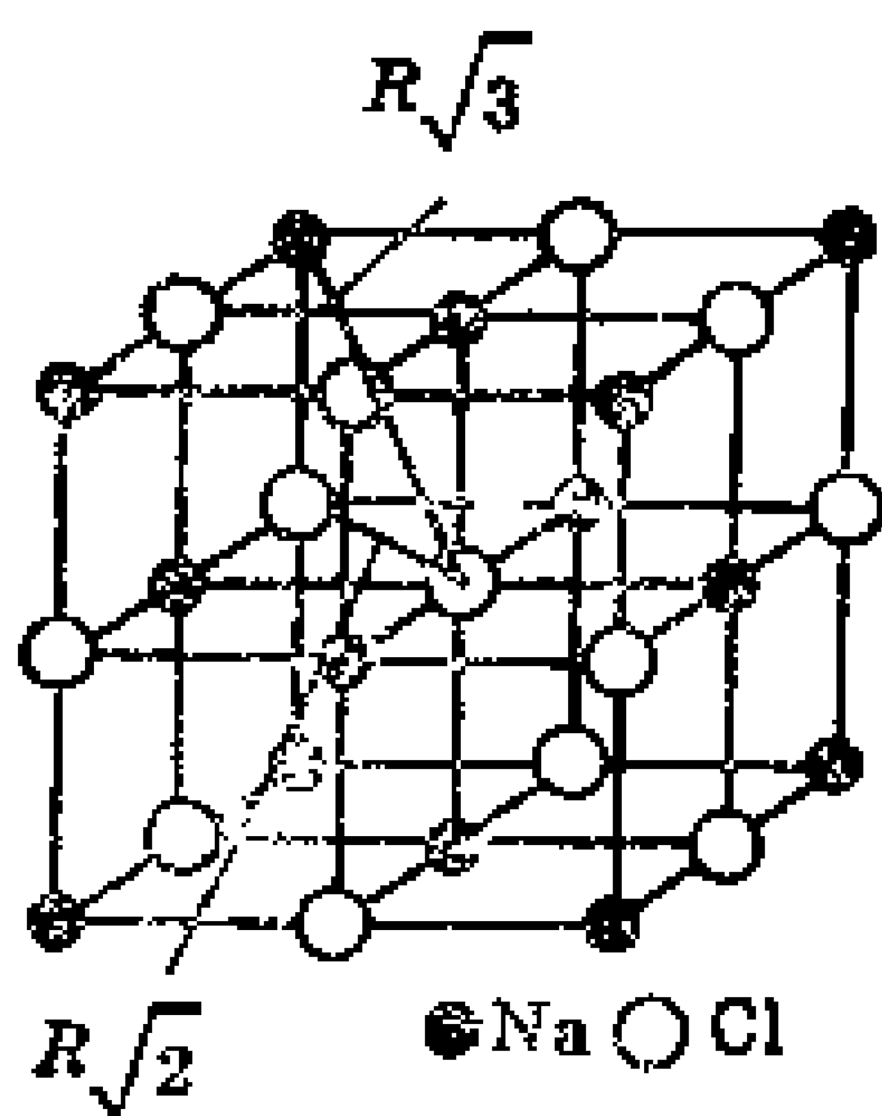
波恩(*Born*)和朗德(*Lande*)根据静电理论导出晶格能的理论计算公式。根据库仑定律，两个带有 Z_+e 和 Z_-e 电荷的球形离子相距 R 时的吸引能为

$$V_{吸引} = -Z_+Z_-e^2/4\pi\varepsilon_0 R \qquad (8\text{-}10)$$

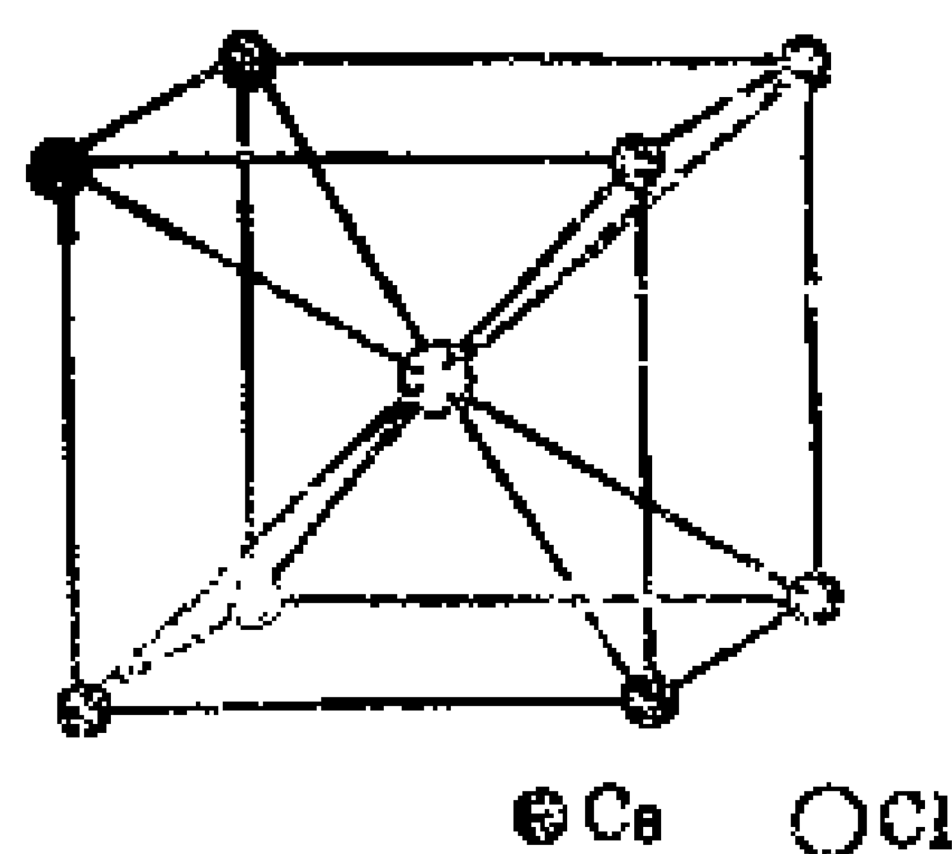
当两离子距离较近时，产生近程斥力，这种排斥能为

$$V_{排斥} = BR^{-m} \qquad (8\text{-}11)$$

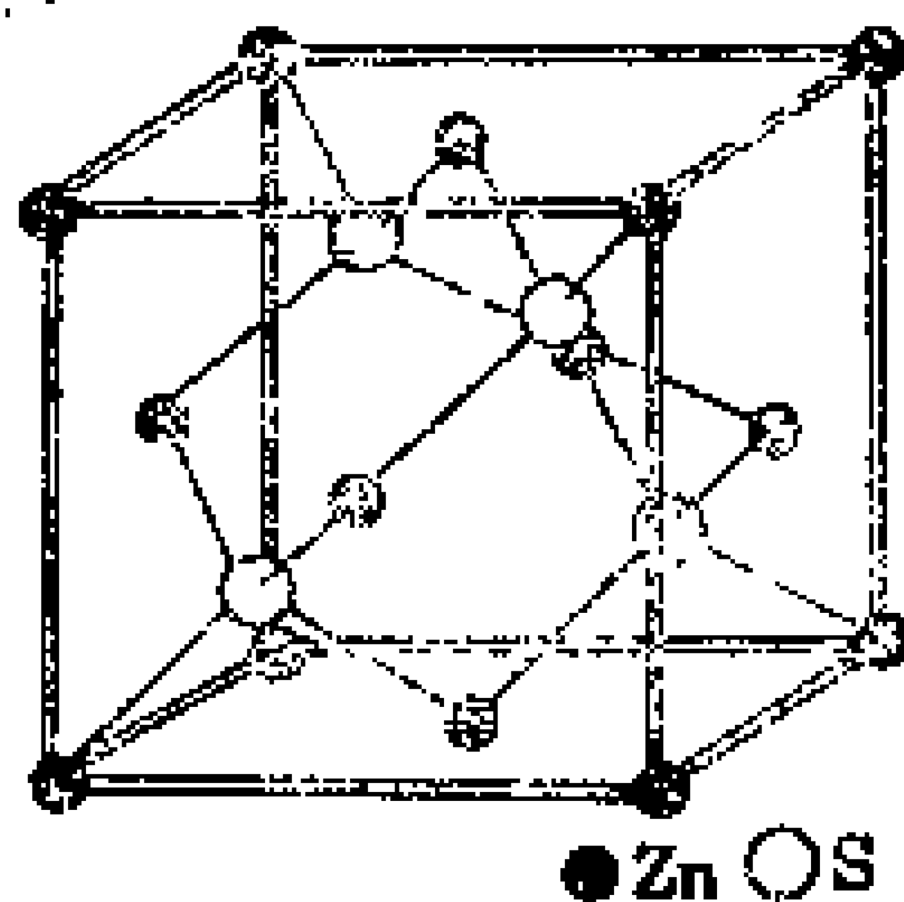
其中 B 和 m 为常数。m 称为玻恩指数，其数值与离子的电子组态



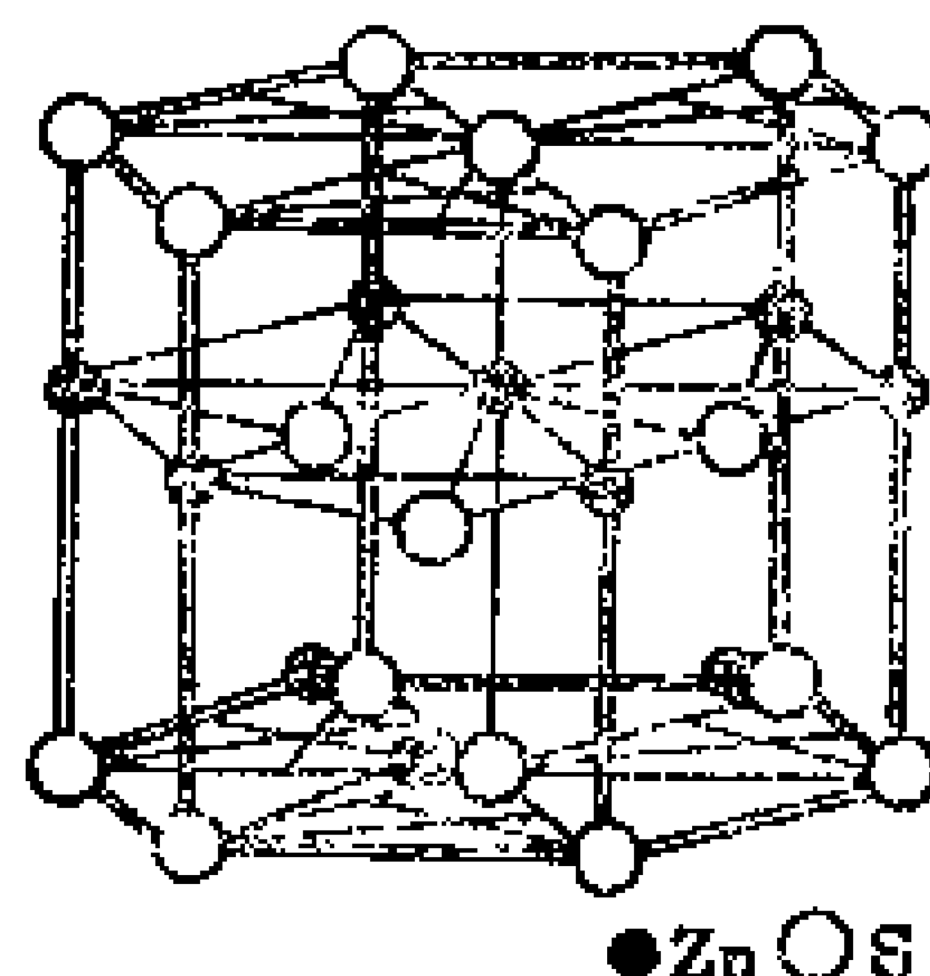
(a) NaCl型结构



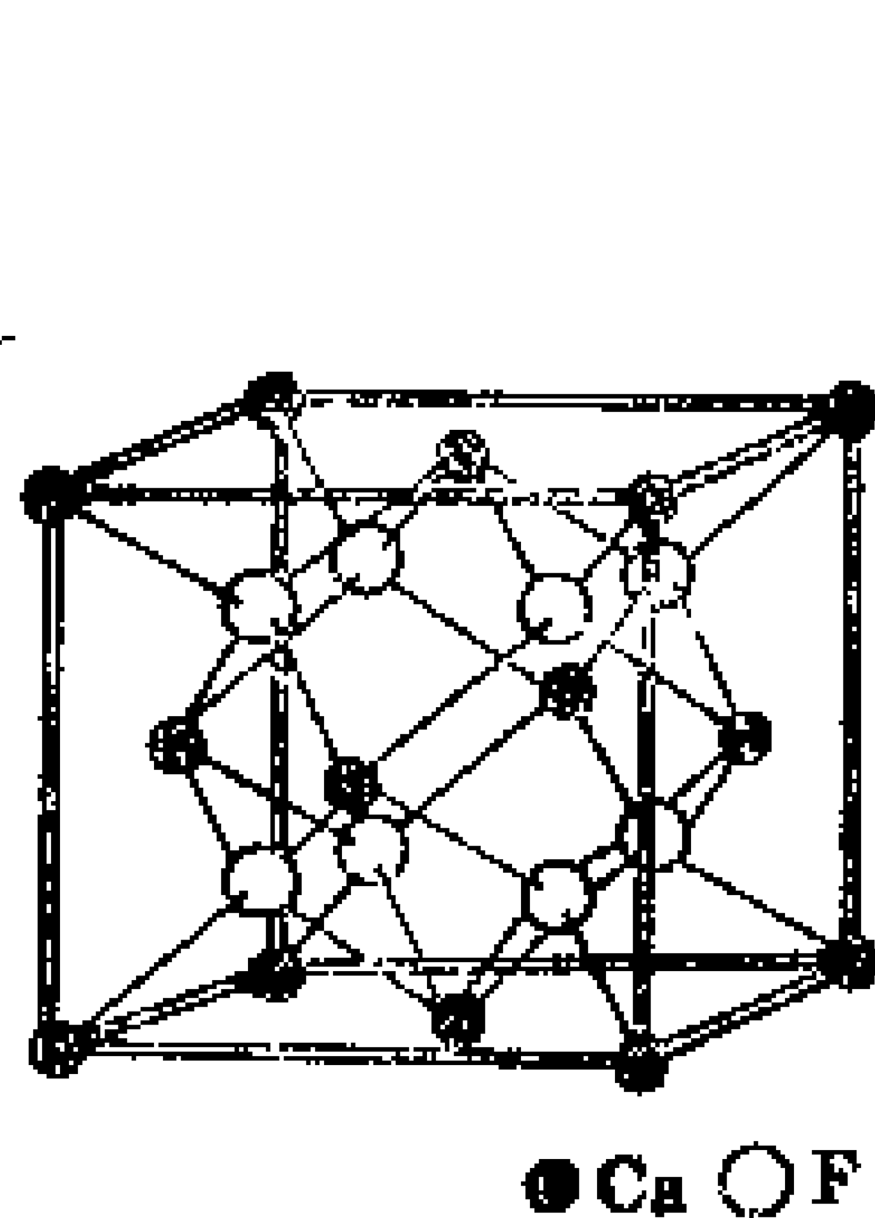
(b) CsCl型结构



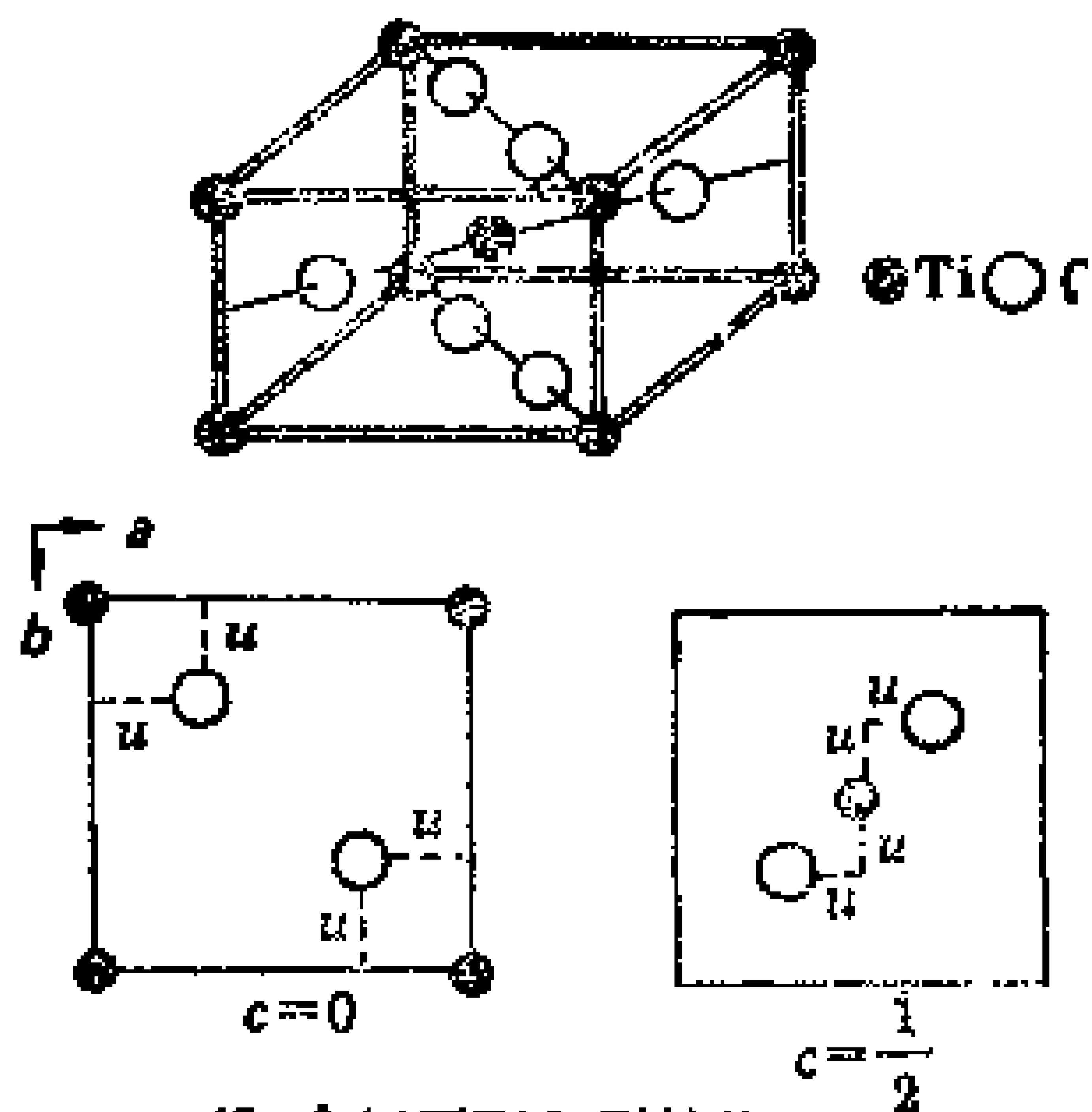
(c) 立方ZnS型结构



(d) 六方ZnS型结构



(e) CaF_2型结构



(f) 金红石TiO_2型结构

图 8-14 典型离子晶体示意图

表 8-2 几种AB型及AB_2型晶体构型

晶体构型	晶系	点阵	结构基元（晶胞中结构基元数）	配位比	分数坐标		点群	马德隆常数A
					A	B		
NaCl	立方	立方F	NaCl（4个）	6:6	$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ 0,$ $0\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ 0$	O_h	1.748
CsCl	立方	立方P	CsCl（1个）	8:8	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$0\ 0\ 0$	O_h	1.763
立方ZnS	立方	立方F	ZnS（4个）	4:4	$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4},$ $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	T_d	1.638
六方ZnS	六方	六方H	2个ZnS（1个）	4:4	$0\ 0\ 0, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$	$0\ 0\ \frac{5}{8}, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{8}$	C_{6v}	1.64[illegible]

（续表）

晶体构型	晶系	点　阵	结构基元（晶胞中结构基元数）	配位比	分数坐标 A	分数坐标 B	点群	马德隆常数A
CaF_2	立方	立方F	CaF_2 (4个)	8:4	$0\ 0\ 0,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2},0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4},$ $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},$ $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4},$ $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	O_h	5.039
金红石 (TiO_2)	四方	四方P	2个TiO_2 (1个)	6:3	$0\ 0\ 0,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$u^{*}u0,\overline{u}\overline{u}0,$ $\frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2}$	D_{4h}	4.816

* u为一参数，不同化合物u值不同，金红石的$u=0.31$

类型有关。表 8-3 列出的玻恩指数计算方法可以用 NaCl来说明。Na^+为 Ne 型,Cl^-为 Ar 型,NaCl 离子晶体的玻恩指数为 $m=(7+9)/2=8$。

表 8-3 波恩指数

离子的电子组态类型	He	Ne	Ar,Cu^+	Kr,Ag^+	Xe,Au^+
m	5	7	9	10	12

由此得到正、负离子之间相互作用势能与 R 的关系为

$$V=-(Z_+Z_-e^2/4\pi\varepsilon_0R)+BR^{-m} \tag{8-12}$$

当正、负离子之间吸引力和排斥力达平衡时，离子间平衡间距为 R_0,相互作用势能 V 为最低,即

$$\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_0}=(Z_+Z_-e^2/4\pi\varepsilon_0R_0^2)-(mBR_0^{-(m+1)})=0$$

$$B=Z_+Z_-e^2R_0^{m-1}/4\pi\varepsilon_0m \tag{8-13}$$

$$V_0=-(Z_+Z_-e^2/4\pi\varepsilon_0R_0)\left(1-\frac{1}{m}\right) \tag{8-14}$$

在离子晶体中每个离子既与多个异性离子相互作用，又与多个同性离子相互作用。以 NaCl 为例，每个 Na^+离子周围有 6 个相距为 R_0的 Cl^-离子,12 个相距为$\sqrt{2}R_0$的 Na^+离子,8 个相距为$\sqrt{3}R_0$的 Cl^-离子，6 个相距为$\sqrt{4}R_0$的 Na^+离子，所以每个 Na^+离子受到的势能 V_+为

$$V_+=V_0(6-12\sqrt{2}+8\sqrt{3}-6\sqrt{4}+\cdots)=V_0A \tag{8-15}$$

A 称为马德隆(*Madelung*)常数，一定的晶体结构类型有一定的马德隆常数值。NaCl 型晶体的马德隆常数为 1.748。

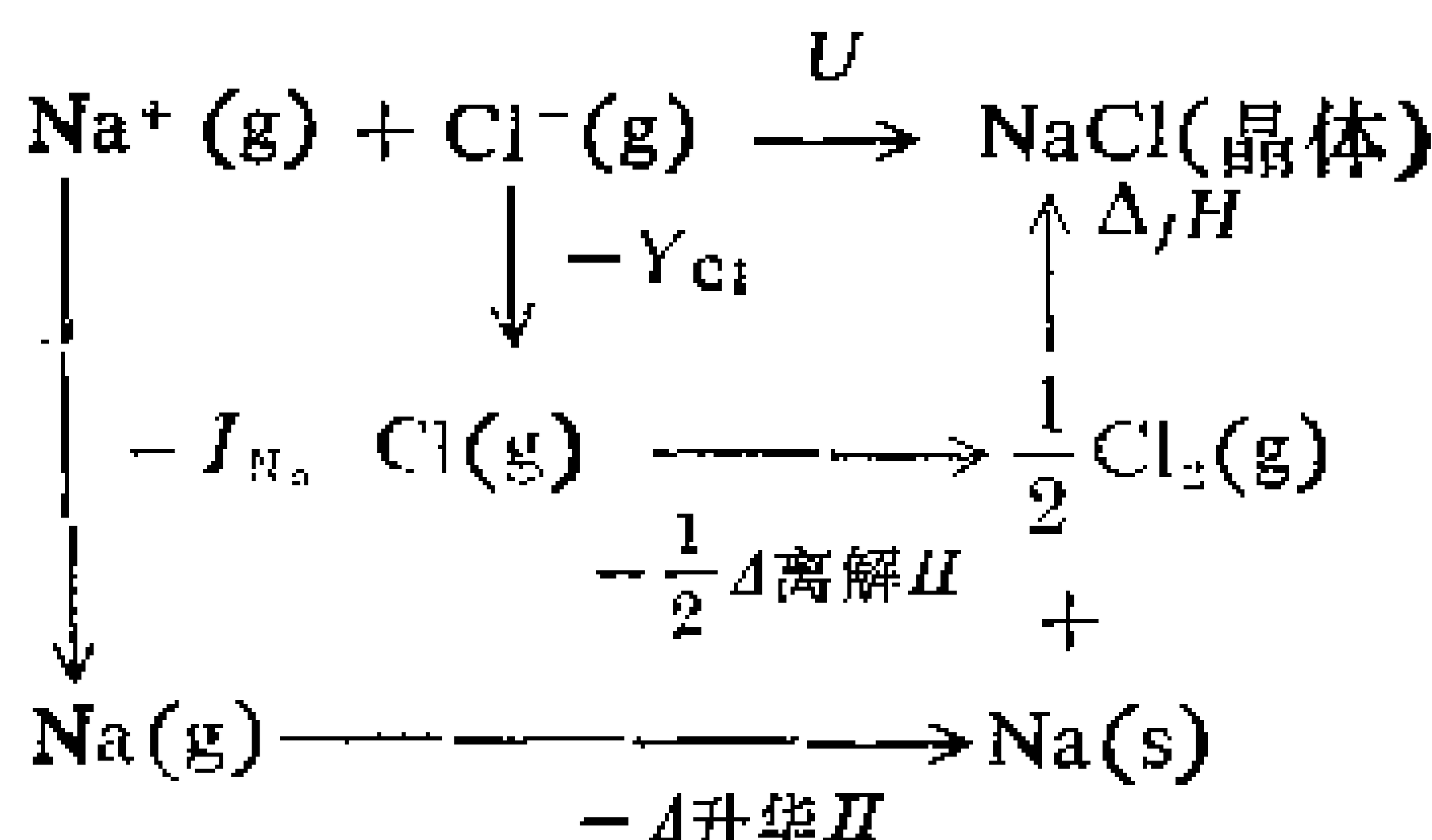
根据上述推导,1mol 离子晶体的点阵能为

$$U=-N_0V_0A=N_0A(Z_+Z_-e^2/4\pi\varepsilon_0R_0)\left(1-\frac{1}{m}\right) \tag{8-16}$$

其中 N_0为阿伏加德罗常数。用 NaCl 的结构数据($R=2.8197\times10^{-10}$m)代入,计算得到 NaCl 晶体的点阵能为 753kJ·mol^{-1}。

玻恩和哈伯(*Haber*)利用热化学循环法，通过实验间接测定

离子晶体的点阵能。以 NaCl 晶体为例，计算如下



其中 I_{Na}为 Na 的电离能($495.0kJ\cdot mol^{-1}$)、Y_{Cl} 为Cl的电子亲合能($-348.3kJ\cdot mol^{-1}$)、$\Delta_{离解}H$为$Cl_2(g)$的离解能($239.2kJ\cdot mol^{-1}$)、$\Delta_{升华}H$为 Na(s) 的升华热($108.4kJ\cdot mol^{-1}$)、$\Delta_f H$为 NaCl(晶体)的生成热($-410.9kJ\cdot mol^{-1}$)。

$$U=\Delta_f H-\frac{1}{2}\Delta_{离解}H-\Delta_{升华}H-I-Y=785.6kJ\cdot mol^{-1}$$

从计算结果可见，点阵能的理论计算值与实验间接测定值符合得相当好，说明离子晶体中的相互作用力——离子键的本质是静电作用力。

实际晶体在理论计算中还必须考虑非静电作用力的因素，主要有：

1）电荷转移不完全(如 NaCl晶体中 Na^+离子带电荷为10.1，Cl^-离子带电荷为 17.9，Na 和 Cl 之间的重叠积分约为 0.06)，具有少量的共价成分；

2）离子间的极化作用(NaCl 晶体极化作用的结果，大约产生$21kJ\cdot mol^{-1}$的影响)；

3）离子晶体晶格振动的零点能(NaCl 晶体零点能约为6($kJ\cdot mol^{-}$)。

这些因素应该从理论计算值中扣除，校正后点阵能的理论计算值为$768kJ\cdot mol^{-1}$，与实验值更为接近了。通过点阵能可以估算电子亲合能、质子亲合能、离子的溶剂化能以及非球形离子半径等一些实验不易测定的数据，从而有助于分析化学反应的各种性能。

正、负离子一般具有惰性分子的电子构型，并且轨道重叠很小，所以形成的能带很窄，而且只有满带和空带，因此离子晶体在常温下不导电。既使高温有时会使离子晶体导电，其导电机理与电子导电也不同，这是由于高温使正离子在负离子堆积空隙中迁移的结果。

8.2.3 离子半径

离子晶体结构可看成不等径圆球的密堆积，正、负离子的半径和就等于离子键长。但是离子并非是完全的刚性球，由于在不同晶体中，同一种离子由于极化程度的不同，共价成分的不同，以致离子半径也不完全一致。因此离子半径的数值还与具体晶体结构类型有关。通常以 NaCl 型(配位数为 6)晶体中离子半径值为标准，其余构型的晶体离子半径应作一定校正。离子半径的确定方法通常有两种。

(1) 哥希密特(*Goldschmidt*)方法

根据不等径圆球的密堆积结构，以及同一种离子在同一类型的不同晶体中半径基本不变的观点，研究X射线衍射的实验数据，从而推断出一些离子的半径，再间接推出另一些离子半径。用这种方法确定的 80 多种离子半径称为哥希密特半径(附录五中载有一些离子的哥希密特半径)。下面以 NaCl 型晶体为例说明这种方法。

用 X 射线衍射实验得到的一些 NaCl 型晶体的晶胞参数如下：

晶　体	MgO	MnO	CaO	MgS	MnS	CaS
a(pm)	421	444	480	519	521	568

在 NaCl 型晶体的晶胞中的(100)晶面上离子堆积情况有三种可能，如图 8-15 所示。

根据实验数据和图中情况进行分析：MgS 和 MnS 中 S^{2-}半径基本不变，而 Mn^{2+}半径要比 Mg^{2+}半径大得多，但是两种晶体的

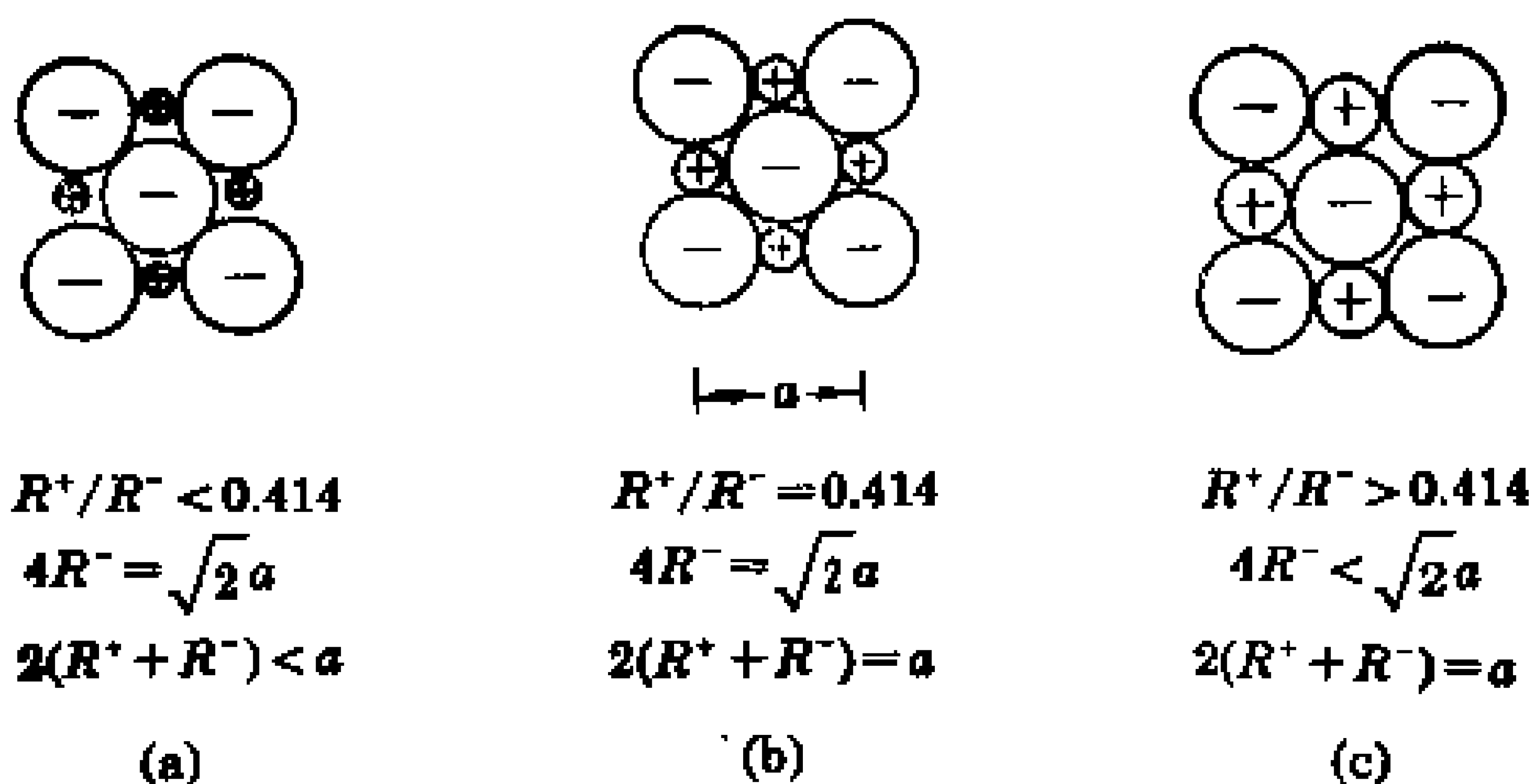


图 8-15　立方面心晶胞中正、负离子的接触情况

(a) 负离子相互接触，正负离子不相接触；

(b) 负离子之间及正负离子之间都相接触；

(c) 正负离子之间接触，负离子之间不接触

晶胞参数基本不变，说明MgS晶体中正、负离子接触情况应如(a)图所示。所以$R_{S^{2-}}=\dfrac{1}{2\sqrt{2}}a_{MgS}=184\text{pm}$；比较 MgS 和CaS 发现，晶胞参数明显增加，说明 CaS 晶体应如(c)图所示，$R_{Ca^{2+}}=\dfrac{a_{CaS}}{2}-R_{S^{2-}}=100\text{pm}$；比较 MgO 和 CaO 可得$R_{O^{2-}}=\dfrac{a_{CaO}}{2}-R_{Ca^{2+}}=140\text{pm}$；从 MnO 的晶体参数又可得到$R_{Mn^{2+}}=\dfrac{a_{MnO}}{2}-R_{O^{2-}}=82\text{pm}$。

(2) 鲍林方法

这种方法是利用离子的核对外层电子的引力来计算离子半径。计算得到的离子半径称为鲍林半径。这种方法认为单价离子半径R_1及外层电子层数n和有效核电荷$(Z-\sigma)$有关，即单价离子半径为

$$R_1=C_n/(Z-\sigma) \tag{8-17}$$

其中C_n是由外层电子的主量子数n决定的常数，Z是原子序数，σ是屏蔽常数。例如实验测得 NaF 的离子间距为 231pm，Na^+和F^-有相同的电子组态$\sigma=4.52$，有效核电荷$(Z-\sigma)$分别为 6.48 和

4.48，所以存在

$$R_{Na^+}=\frac{C_n}{11-4.52};\quad R_{F^-}=\frac{C_n}{9-4.52};\quad R_{Na^+}+R_{F^-}=231\text{pm}$$

解方程组后得

$$R_{Na^+}=95\text{pm};\quad R_{F^-}=136\text{pm};\quad C_2=616\text{pm}$$

由此可得 Ne 型离子的单价半径为

$$R_1(\text{Ne型})=\frac{616}{Z-4.52}(\text{pm}) \tag{8-18}$$

对于多价离子($Z_+=Z_-=Z$，其中 Z 为离子价数，与上式中原子序数 Z 代表不同含义)。可利用前一节点阵能推导中的(8-13)式 $B=Z^2e^2R_Z^{m-1}/4\pi\varepsilon_0 m$，将 $Z=1$ 的单价半径关系比多价半径的关系式，可得

$$R_Z=R_1Z^{-\frac{2}{m-1}} \tag{8-19}$$

根据鲍林方法计算，$R_{O^-}=\frac{615}{8-4.52}=176\text{pm}$，$R_{O^{2-}}=176\times 2^{-\frac{2}{6}}=140\text{pm}$。以上方法是建立在6配位离子的基础上，若配位数为 8 时，校正系数为 1.03；配位数为 12 时，校正系数为 1.12；配位数为 4 时，校正系数只有 0.94。鲍林半径的值在附录五中也已列出。一般书中如不特别注明，都是指鲍林半径。

8.2.4 离子晶体的结晶化学规律(鲍林规则)

从前讨论可知，离子晶体的结构与离子的大小、价数和极化程度等因素有关，这些因素对结构的影响可以归纳为三方面。

(1) 正、负离子相对大小对结构影响

离子晶体的不等径圆球密堆可以看作是半径较小的正离子占据了半径较大的负离子的密堆积空隙而形成的。显然这种不同离子的镶嵌关系受到正、负离子半径比 R_+/R_- 的限制。从等径圆球的密堆积讨论中，已经发现八面体空隙大于四面体空隙。若考虑由负离子堆积的空隙中填入正离子形成离子晶体，则较大的正离子

应填入较大的空隙，以保证正、负离子尽可能多的相互接触，使体系的能量降低。因此，随正、负离子的比值 R_+/R_- 的增加，离子的配位数增加，正离子的配位数可以从 3 增加到 12。

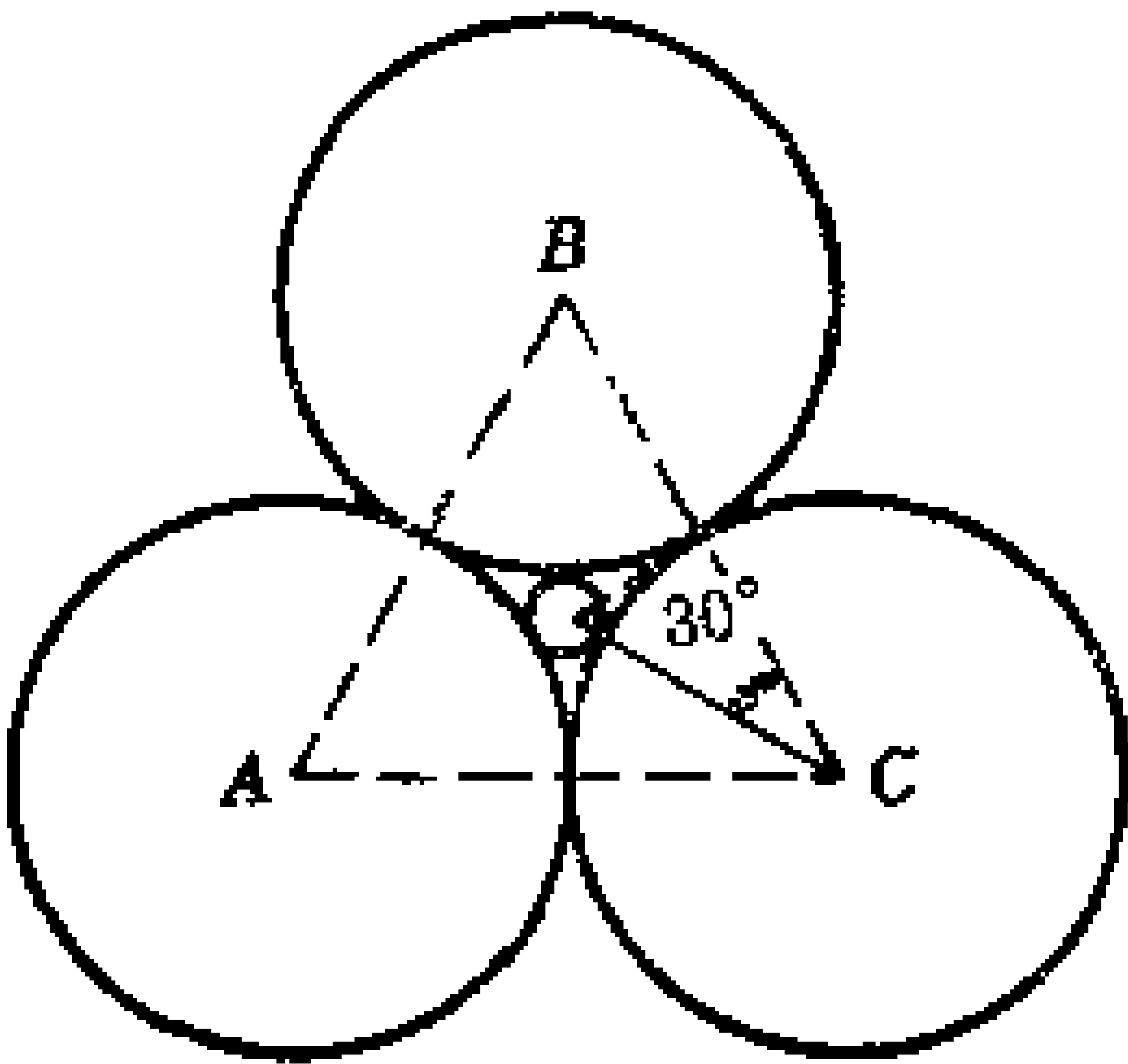


图 8-16 三角形配位和空隙

正离子配位数为3时，为保证正、负离子接触，R_+/R_- 值应不小于图 8-16 所示的情况。根据图中几何关系可知 $(R_+ + R_-)\cos30° = R_-$，所以 $R_+/R_- \geqslant 0.155$。正离子配位数为 4 时，可参考图8-14(c)，由图中正、负离子关系可得 $R_+/R_- \geqslant 0.225$。正离子配位数为 6 时，可参考图 8-15(b)，由图可得 $R_+/R_- \geqslant 0.414$。正离子配位数上升为 8 时，可参考图 8-14(b)，由图可得 $R_+/R_- \geqslant 0.732$。当配位数为 12 时，堆积情况如 A_1 或 A_3 型等径圆球最密堆积，所以 $R_+/R_- = 1$。因此，R_+/R_- 的数值范围和正离子配位数以及正离子所处的负离子配位多面体的关系如表 8-4 所示。

表 8-4 配位数及配位多面体构型与离子半径比关系

R_+/R_-	配位数	配位多面体构型
0.155～0.225	3	三角形
0.225～0.414	4	四面体(ZnS)
0.414～0.732	6	八面体($NaCl$)
0.732～1.000	8	立方体($CsCl$)
1.000	12	最密堆积

(2) 正、负离子的数量比对结构的影响

因为稳定的离子化合物是电中性的，所以根据正离子的配位数和所带电荷数，可以确定负离子的配位数，因而确定晶体的结构。这种方法称为离子晶体的电价规则，每个负离子的电价等于这个负离子与其相邻正离子间的静电键强度的总和。

$$Z_{-}=\sum_{i}S_{i}=\sum_{i}\frac{Z_{i}}{n_{i}} \tag{8-20}$$

式中 Z_i 为第 i 个正离子所带的电荷，n_i 为它的配位数，S_i 为负离子与该正离子的静电键强度，Z_- 为负离子所带电荷数。

对于简单的二元离子晶体，上式变为 $Z_-=n_-\frac{Z_+}{n_+}$，n_- 为负离子配位数。例如 NaCl 晶体 $R_{Na^+}/R_{Cl^-}=0.524$，所以 $n_+=6$，又因为 $Z_+=Z_-=1$，可得 $n_-=6$，因此，NaCl 晶体中正、负离子配位数均为 6，各自占据对方的八面体空隙中心。又如 CaF_2 晶体，$R_{Ca^{2+}}/R_{F^-}=0.744$，所以 $n_+=8$，$Z_+=2$，$Z_-=1$，可得 $n_-=4$，因此，CaF_2 晶体中正离子占据负离子的立方体空隙中心，负离子占据正离子的四面体空隙中心。由此类推，可以证明表 8-2 中六种典型离子晶体的结构。从NaCl晶体的讨论可见，$n=6$ 所以每个 Cl^- 离子为六配位的八面体公共顶点，所以离子晶体的电价规则规定了公用同一配位多面体顶点的多面体数目。图8-17给出了NaCl晶体中的配位八面体的位置。

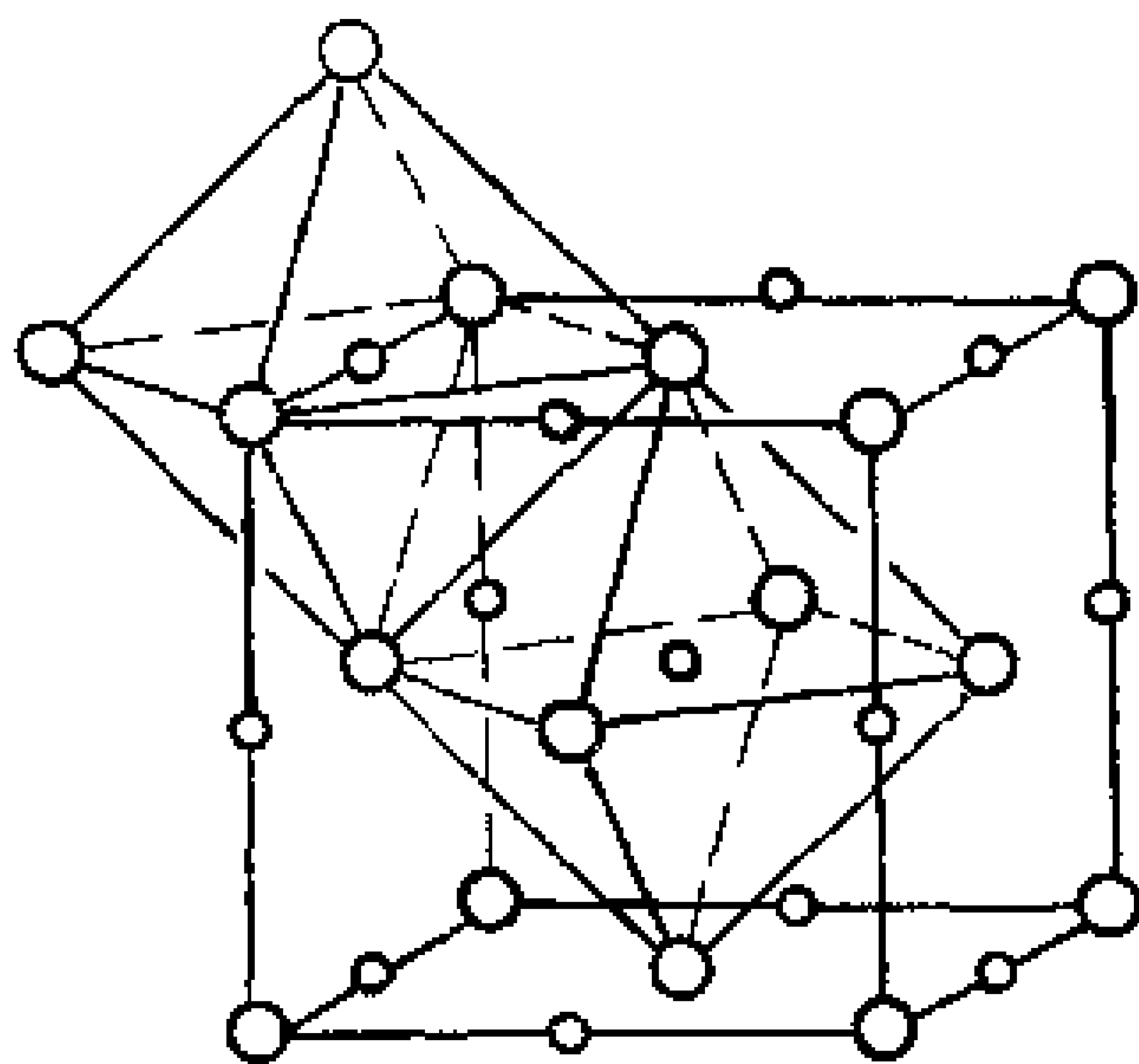


图 8-17 NaCl晶体中的配位八面体

对于一些复杂的离子晶体，电价规则的应用可以得出一些多面体公用顶点的数目。例如硅酸盐是以硅和氧为主要成份的离子晶体，其基本骨架结构 SiO_4 中 $R_{Si^{4+}}/R_{O^{2-}}=0.293$，所以 Si^{4+} 的配位数是 4，$n_-=2$ 即每个 O^{2-} 最多只能被两个 SiO_4 四面体共用。电价规则是鲍林规则的核心。

(3) 离子配位多面体共用顶点、棱边和面的规则

在一个配位多面体结构中，共用棱，特别是共用面的存在会降低结构的稳定性。正离子的价数越大，配位数越小，这一效应就越

显著。在含有一种以上正离子的晶体中，电价大、配位数低的那些正离子间，倾向于不共用配位多面体的几何元素。

硅酸盐的结构骨干 SiO_4 中，当硅氧数之比大于 4 时，SiO_4 四面体不共用任何几何元素；当硅氧数之比小于 4 时，才会出现共用一个顶点的情况。当然更不可能存在 Si—Si 直接相连的键，这是与有机硅的重要区别。

8.2.5 离子极化和键型变异

离子在外电场作用下会产生极化作用，产生诱导偶极矩 μ，其大小与电场强度 $\boldsymbol{E}$ 成正比，即 $\mu=\alpha \boldsymbol{E}$，$\alpha$ 称诱导极化率，简称极化率。离子的半径越大，极化程度越大，所以负离子的极化率比正离子大；负离子的价数越大，极化率越大，电子云变形也越大。

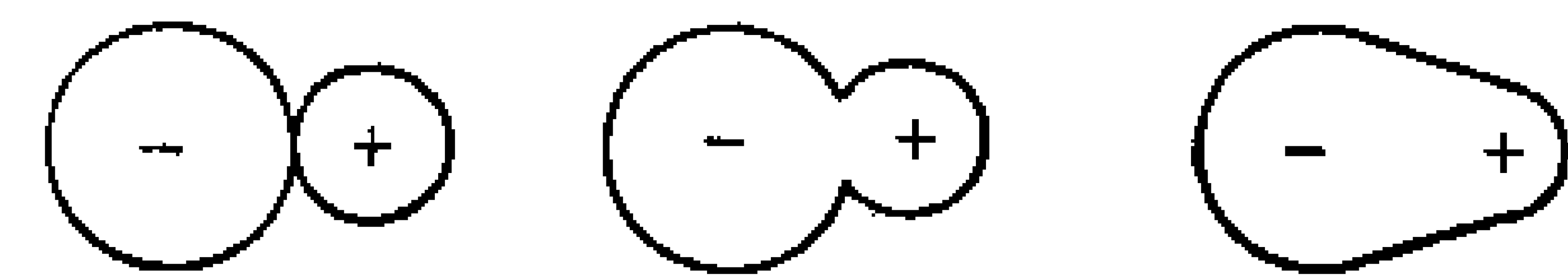


图 8-18 离子的极化

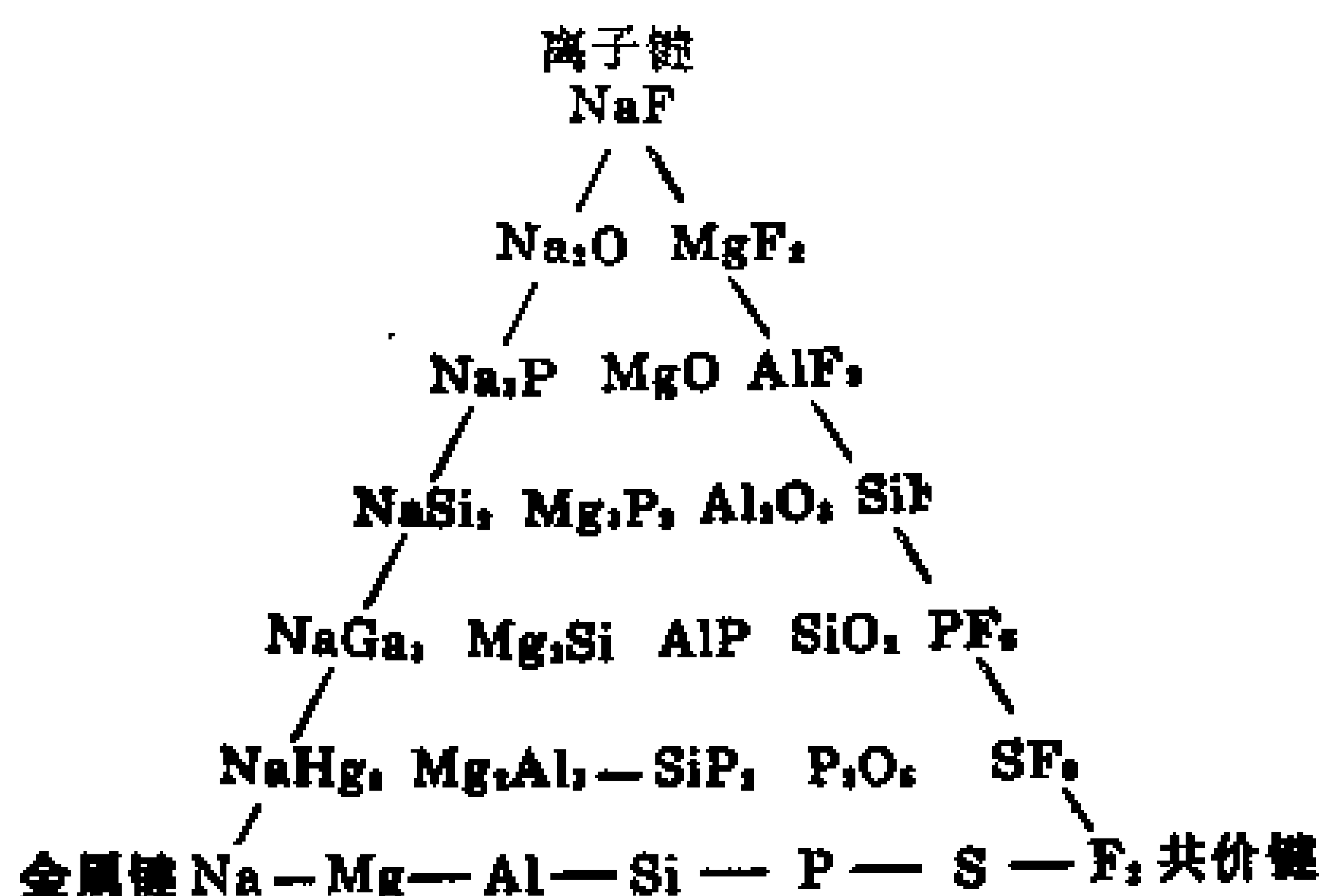


图 8-19 若干化合物的键型

在离子晶体中，正、负离子能相互极化。正离子一般半径较小，本身不易极化，而极化负离子能力较大。极化能力较强的正、负离子电子云变形较大，这时离子键就向共价键过渡(如图 8-18 所

示)，离子晶体也逐步转变成共价晶体。当晶体中两种元素性质逐渐相近时，离子晶体逐步向金属过渡，若晶体中所有原子都为电负性小的金属元素时，晶体为金属，离子键也转变成金属键。这种键型的变化称为键型变异。图 8-19 为若干化合物的键型转变情况。NaF为典型的离子晶体；金属Na为典型的金属；F_2为典型的共价晶体，这三种是极限键型。但在实际晶体中，纯粹只属于这三种键型之一的并不多。

8.3 共价键晶体、分子晶体和液晶

8.3.1 共价键晶体

共价键晶体中的原子是通过共价键结合起来的。由于共价键具有方向性和饱和性，所以在共价键晶体中原子的配位数一般都比较小。又因为共价键的结合力比离子键的结合力强，故共价键晶体的硬度和熔点一般都比离子晶体的大或高。

金刚石是最典型的共价键晶体，其中每个碳原子通过 sp^3杂化轨道与其它的碳原子形成共价键，故配位数等于 4。金刚石的晶体结构相当于立方 ZnS 晶胞中所有原子均换为碳原子，同时所有键长都等于碳—碳单键的键长(154 pm)。

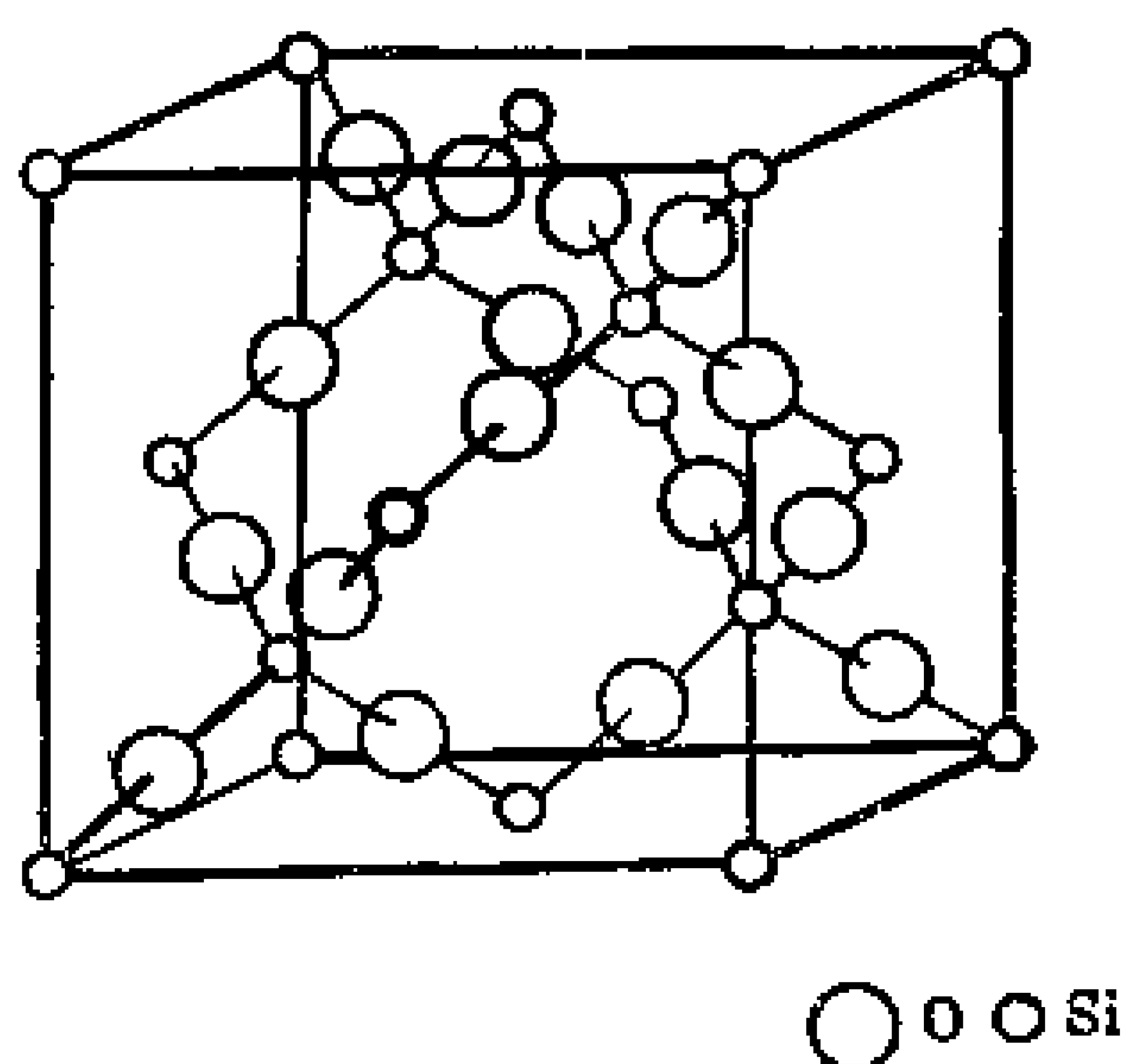


图 8-20 白硅石的结构

AB 型共价键晶体的结构主要就是立方 ZnS型和六方 ZnS型两种，配位数都是 4。实际上立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体中的化学键都不是纯离子键，而是极性共价键，属于过渡型的晶体。

AB_2型共价键晶体有多种，白硅石(SiO_2)就是典型的例子，其

结构与立方 ZnS 相似，相当于 ZnS 中 Zn 原子和 S 原子都换成 Si 原子，而且在每两个 Si 原子连线中心放置一个 O 原子，配位数为 4:2，如图 8-20 所示。

8.3.2 分子晶体

稀有气体元素和以共价键结合的有限分子在形成晶体时，分子间是以范德华引力或氢键结合的，可称为分子晶体或氢键晶体。由于分子间力的结合很弱，所以这些晶体熔点低、硬度小。绝大多数有机物、稀有气体元素以及 H_2、N_2、Cl_2、Br_2、I_2、CO_2、SO_2、HCl 等晶体都是分子晶体。因为范德华力没有方向性和饱和性，所以分子晶体有形成密堆积的趋势。He 晶体为 A_3型，Ne、Ar、Kr、Xe 等晶体为 A_1型；H_2也是 A_3型；CO_2晶体为 A_1型，如图 8-21 所示，在每个阵点位置存在一个 CO_2分子；图 8-22 示意出 Cl_2、Br_2、I_2 的晶胞。

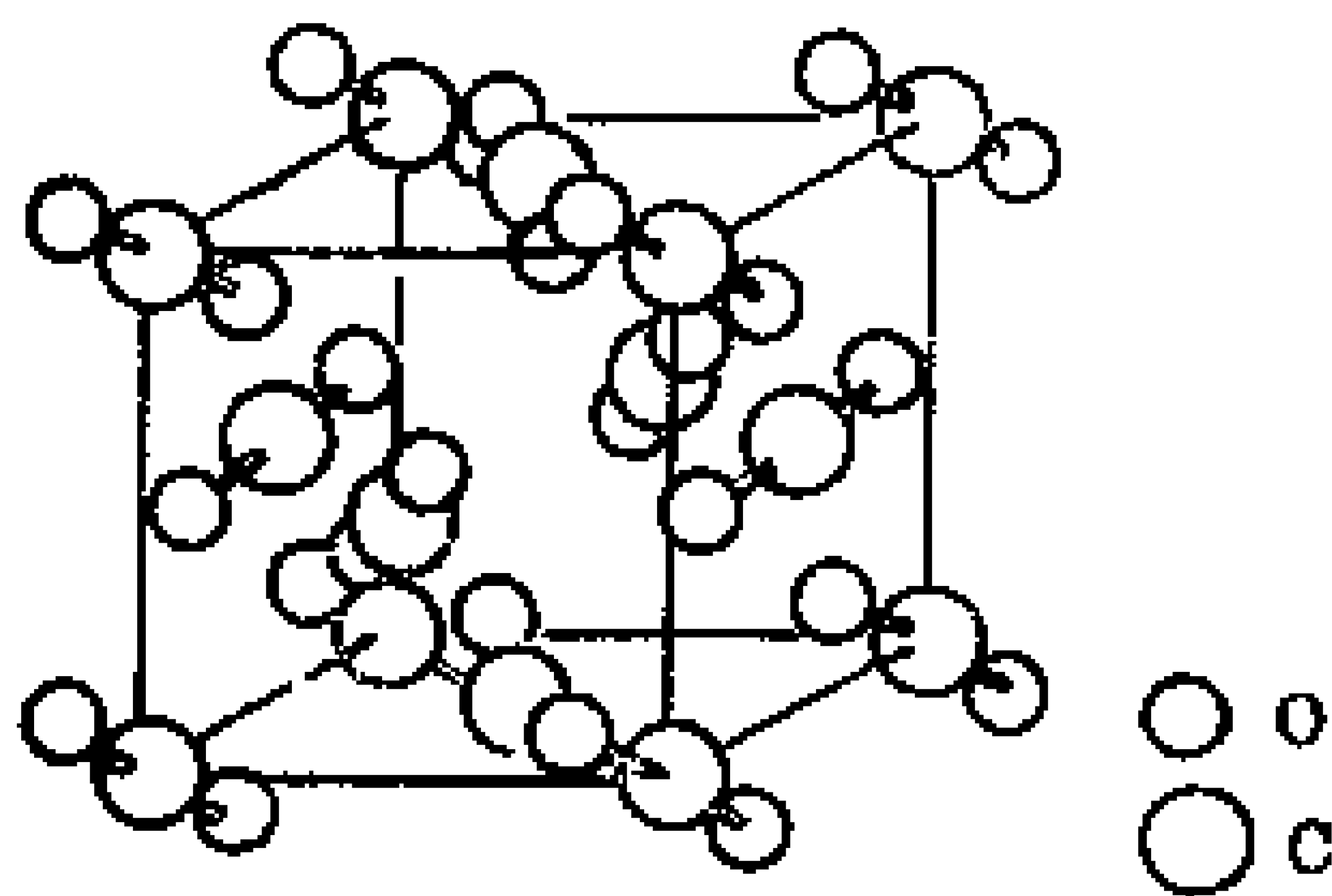


图 8-21 CO_2的晶体结构

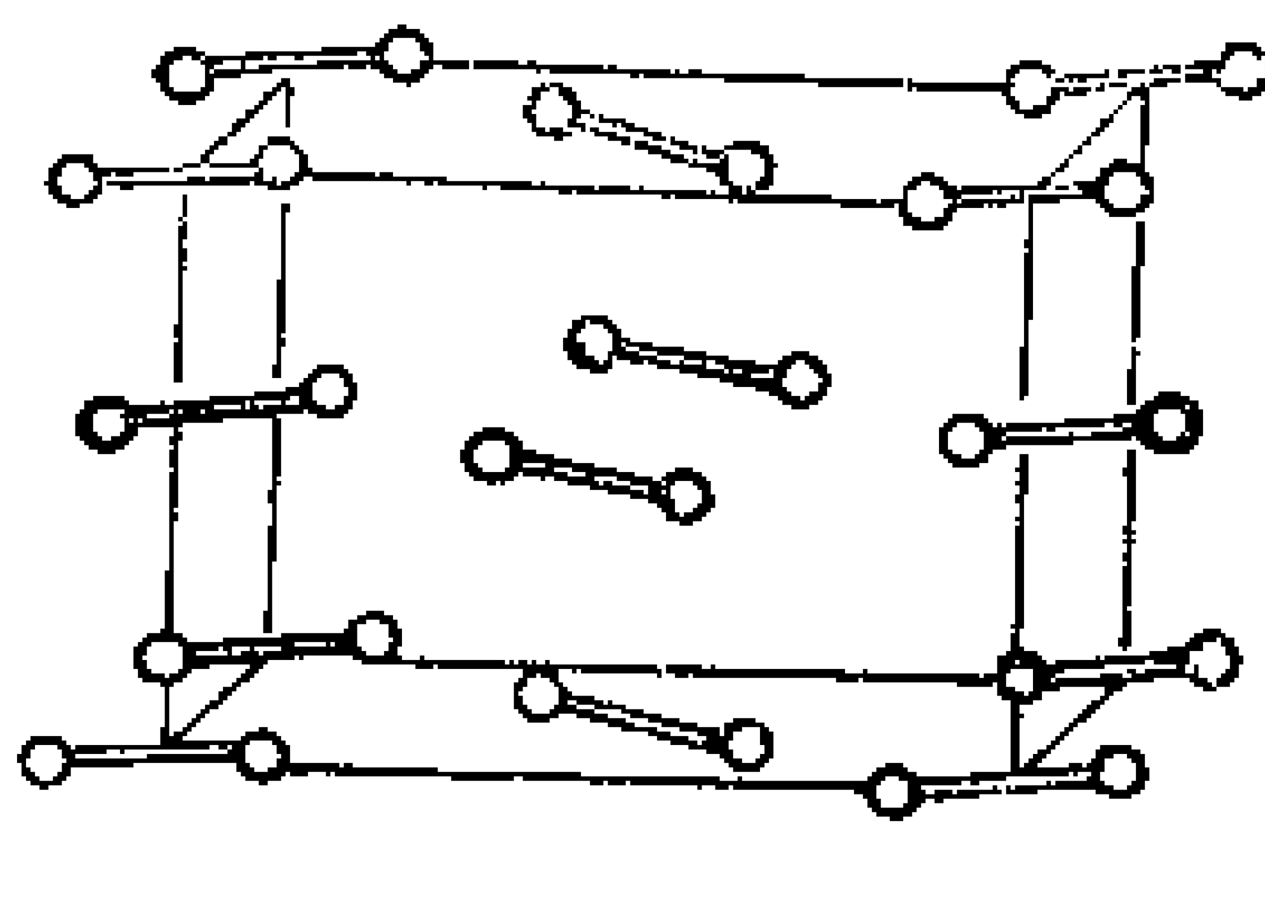


图 8-22 Cl_2、Br_2、I_2的晶体结构

8.3.3 液晶

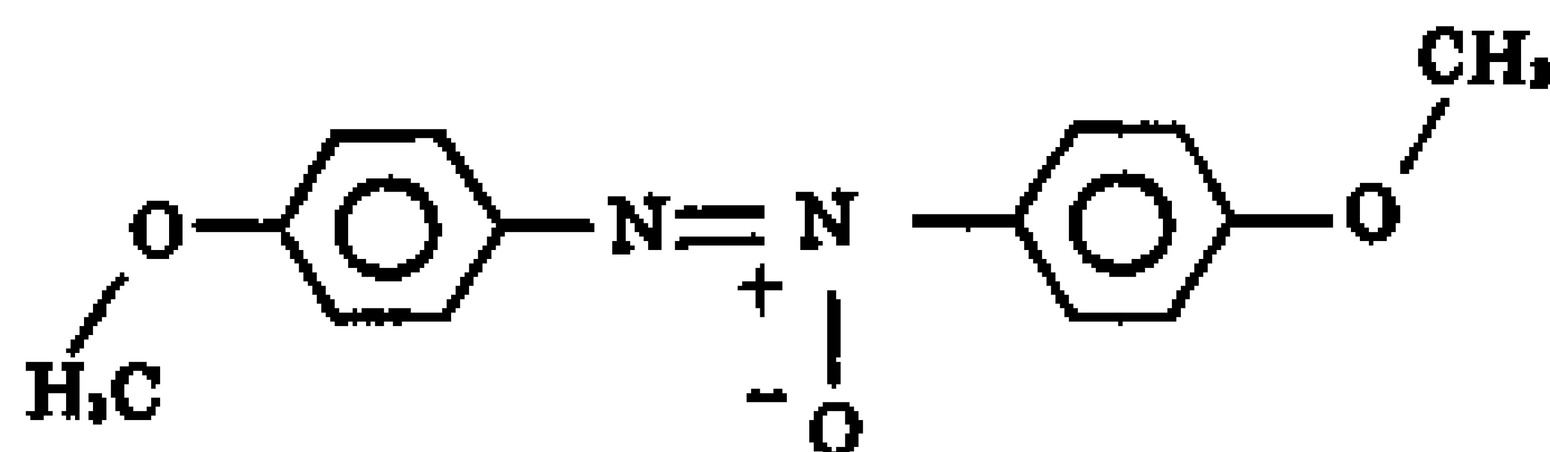
(1) 有序和无序

晶体具有空间点阵结构，是一种排列有序的结构。气体分子的无规则热运动，使气体分子处于一种完全混乱的状态，这是一种分子排列完全无序的结构。液体分子所处情况介于上述两者之间，它既有类似于晶体的性质，又有类似于气体的性质。

液体和气体类似，没有固定的外形，具有流动性和扩散作用；液体和固体有相近的密度、压缩性、热膨胀系数等性质。液体中分子具有流动性，分子存在热运动和转动，这些运动受到周围分子的影响而不"自由"，但是晶体中的原子(或分子，或原子团)却受到晶格的限制，而不存在平动和转动，只能在晶格位置附近作微小的振动。

晶体中一个原子或分子周围有一定数量的配位原子，这种很有规则的排列可推广到整个晶体，所以，点阵式的周期性叫做远程有序。在液体中的每一个分子周围存在一个比较明显的第一配位圈和不很明显的第二、第三配位圈，等等，当距离较远时，已不存在配位圈，所以这种小范围内的规则排列称为近程有序。

晶体是各向异性的，液体是各向同性的。一般的晶体熔化后即转变成各向同性的液体，但也有一些物质从晶体变到各向同性的液体过程中，要经历一个各向异性的液体状态，这种状态就称为液晶。例如，4, 4′-二甲氧基氧化偶氮苯



由固体加热到熔点116℃时，转变成各向异性的浑浊流体，当温度升高到133℃时，才进一步转变成各向同性的透明液体。后一温度又称为清晰点。液晶是部分失去了晶体的远程有序性，而各向同性的液体则是完全失去晶体的远程有序性。

(2) 液晶的结构

液晶的结构可分为三类：近晶型、向列型和胆甾型。

在近晶型结构中，窄长形分子排成类似肥皂膜那样的层片状。如图8-23所示。在层片内分子的排列只要求有共同的取向，而不要求有晶体那样的规律性。由于层片切线方向可滑动，其它方向运动困难，所以这种近晶型结构粘度较大。近晶型液晶保持着二维有序性，是一种最相似于晶体的液晶种类。4,4′-二甲酸乙酯氧

化偶氮苯即能形成近晶型液晶，其熔点为114℃，清晰点为122℃。

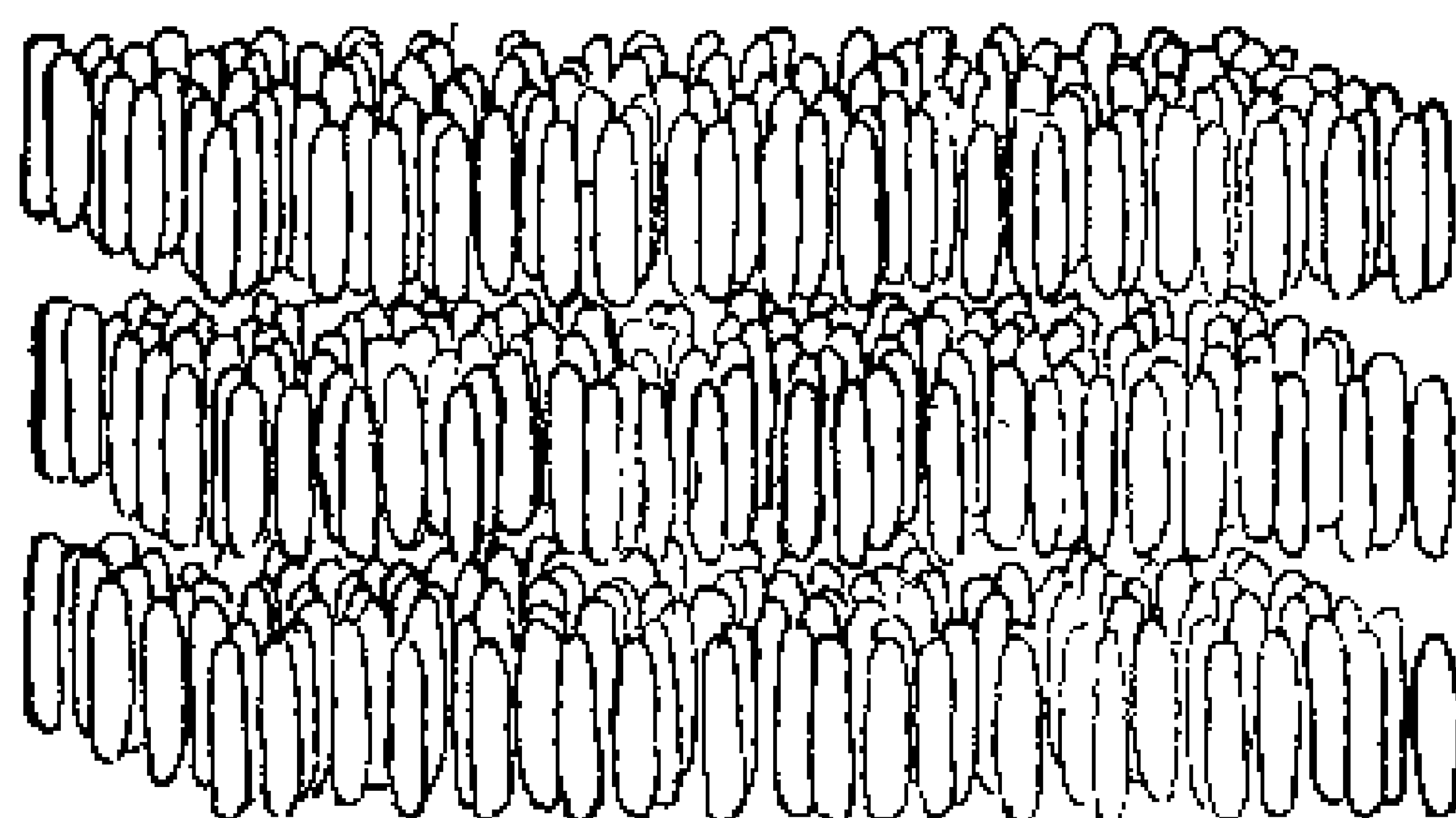


图 8-23　近晶型液晶结构示意图

在向列型液晶中，分子间也保持着近晶型那样的定向排列，但没有层片结构。由于分子易于取向以适应流动情况，故其粘度较小。图 8-24 示意出向列型液晶中分子定向排列结构。4,4′-二甲氧基氧化偶氮苯就是向列型液晶化合物。

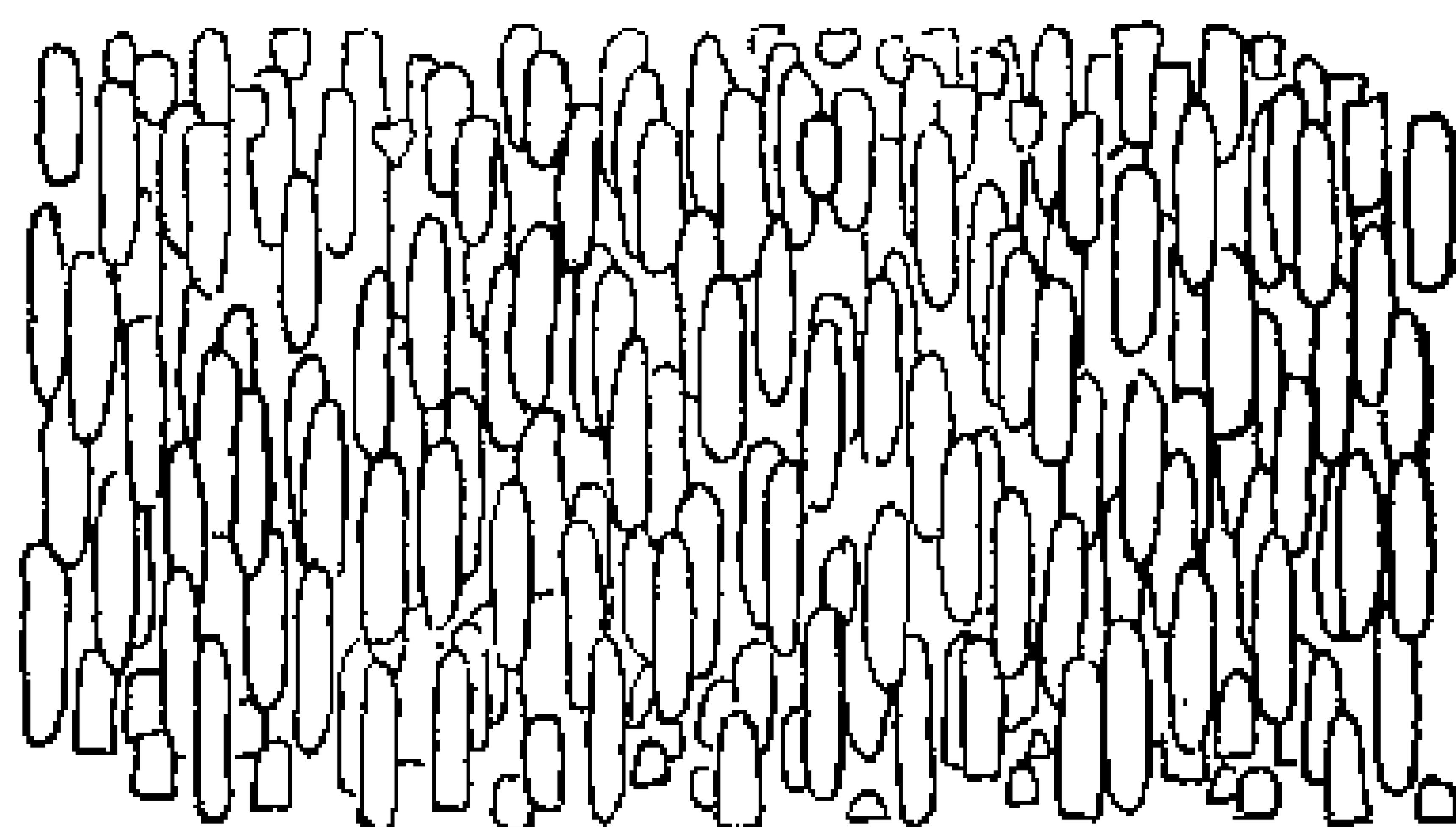


图 8-24　向列型液晶结构示意图

胆甾型液晶的许多化合物都是胆甾醇的衍生物，故此称为胆甾型。例如对-(4-氰基苯亚甲基氨基)肉桂酸戊酯



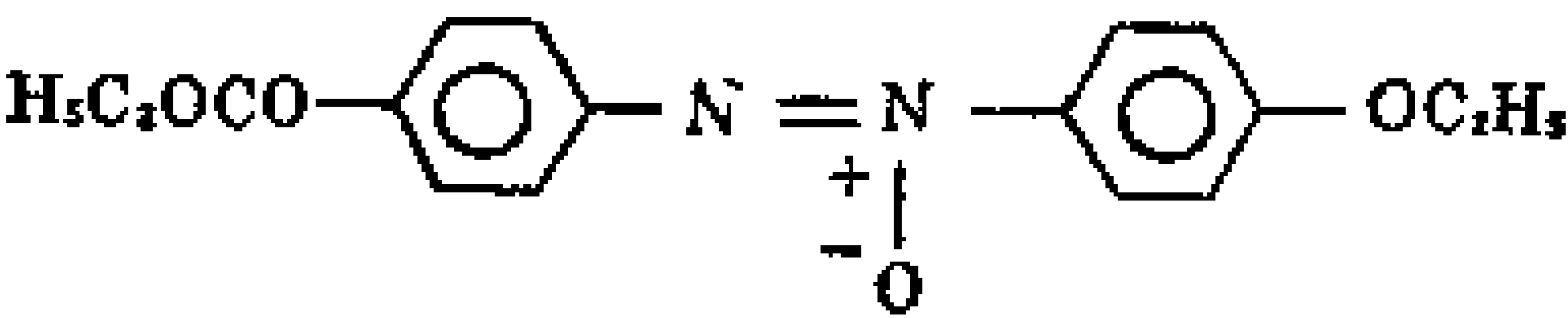
能形成胆甾型液晶。胆甾醇酯类分子都具有扁平而伸长的形状，稠环平面向外突出一些侧基。这样的分子可顺着平面平排成平面层，

与向列型液晶类似。但由于侧基的相互作用，这些分子层发生扭转，结果形成了螺旋结构，这就是胆甾型液晶的基本结构。

胆甾型液晶粘度较大，而且具有很强的旋光性，可将白光散射成彩虹般的颜色，这种旋光性是胆甾型液晶的显著特征。

(3) 液晶结构的转变

很多液晶结构随温度的变化发生转变。例如对-乙氧基苯-对-氧化偶氮苯甲酸乙酯



在76℃时从固体(S)转变为近晶型(SM)；当温度升高到83℃时，则由近晶型转变为向列型(NM)；当温度升高到112℃时，则发生向列型到各向同性的液体(L)的转变。还有一些液晶化合物在一定温度下，可以从一种近晶型向另一种近晶型转化。

液晶的特性已经得到某些实际的应用。例如胆甾型液晶的颜色对温度变化十分敏感，可以用来测量温度和温度梯度。在医学上可以用来探测静脉、动脉的位置，因为它们的温度比周围组织要高。

习 题 八

1. 等径圆球的密置层对应的点阵属于哪一种平面点阵型式？每个点阵单位中包括几个球？
2. 指出A_1型和A_3型等径圆球密堆积结构的点阵型式和晶胞中球的数目，并写出各球的分数坐标。
3. 半径为R的圆球堆积成A_3型结构，计算简单六方晶胞参数a和c的数值(用R表示)。
4. 证明半径为R的圆球所作的体心立方堆积中，八面体空隙只能容纳半径为$0.154R$的小球，四面体可容纳半径为$0.291R$的小球。
5. A_1、A_2和A_3型密堆积的金属，一般来说哪一种类型的延展性最好？哪一种最差？为什么？

6. 金属铂为 A_1型结构，立方晶胞参数 $a=392.3$pm，Pt 的原子量为195.0，试求金属铂的密度及金属原子半径。

7. 已知金属钛为六方最密堆积结构，金属原子半径为 146pm，试计算理想的六方晶胞参数。

8. 铝为面心立方结构，密度为 $2.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，试计算它的晶胞参数和原子半径。

9. 金属钽为立方体心点阵，$a=330$pm，试求

(a) Ta 的原子半径；

(b) 金属钽的理论密度；

(c) (110)晶面间距；

(d) 若用 $\lambda=154$pm 的 X 射线，衍射指标为 220 的衍射角 θ 的数值是多少？

10. 有一黄铜合金含 Cu 75%，Zn25%(重量)，晶体的密度为 $8.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。晶体属立方面心结构，晶胞中含 4 个原子。Cu 原子量为 63.5，Zn 原子量为 65.4。

(a) 求算 Cu 和 Zn 所占的原子百分数；

(b) 求每个晶胞中含合金重量多少克？

(c) 晶胞体积多大？

(d) 统计原子的原子半径大小。

11. 排列出下列三个 NaCl 型离子晶体点阵能大小的次序，说明理由。

CaO　　　MgO　　　CaS

12. 已知离子半径 Ca^{2+}为 99pm，Cs^+为 182pm，S^{2-}为 184pm，Br^-为 195 pm。若立方晶系 CaS 和 CsBr 晶体均服从离子晶体的结构规则，请判断这两种晶体的正、负离子配位数、配位多面体形式、负离子堆积方式、晶体的结构型式。

13. NH_4Cl 为简单立方点阵结构，晶胞中包括 1 个NH_4^+和 1 个Cl^-，晶胞参数 $a=387$pm。

(a) 若 NH_4^+热运动呈球形，试画出晶胞结构示意图；

(b) 已知 Cl^-半径为 181pm，求球形 NH_4^+的半径；

(c) 计算晶体密度；

(d) 计算平面点阵族(110)相邻两阵面的间距；

(e) 用 Cu 靶 K_α 射线衍射所得 330 衍射的衍射角(θ)是多少？

14. 具有六方 ZnS 型结构的 SiC 晶体的六方晶胞参数为 $a=308$，$c=505$pm，

C原子分数坐标为0,0,0；$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，$\frac{1}{2}$。Si原子的分数坐标为0,0,$\frac{5}{8}$；$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，$\frac{1}{8}$。请回答下列问题

(a) 按比例画出这个六方晶胞；

(b) 晶胞中含几个SiC；

(c) 画出点阵型式，请说明每个阵点代表什么？

(d) Si作什么型式的堆积？C填在什么空隙中？

(e) 计算Si—C键的键长。

15. 金红石(TiO_2)和CO_2都是AB_2型氧化物。这两种氧化物晶体在结构和键型上有何特征？

附录一　习题答案(摘选)

习题一

1. 2.4×10^{-17}J。

2. (a) 6.626×10^{-16}pm; (b) 3.874×10^{-3}pm; (b) 7.1×10^{-5}pm。

5. e^x、$\sin x$、$2\cos x$、$\sin x+\cos x$ 为本征函数，它们的本征值分别为 1、−1、−1、−1。

6. $-6a$。

7. $a=\sqrt{B}/2$;本征值为$-\sqrt{B}$。

9. $P_1=0.0399$; $P_2=0.0001$。

11. 301nm。

12. (a) $E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{l_1^2}+\frac{n_y^2}{l_2^2}\right)$; (b) $\psi=\sqrt{\frac{4}{l_1l_2}}\sin\frac{n_x\pi}{l_1}x\cdot\sin\frac{n_y\pi}{l_2}y$;

   (c) 1,2,1,2。

习题二

1. $8.22\times10^4\text{cm}^{-1}$; 1.217×10^3Å。

2. $\frac{3}{2}a_0$。

3. 0.728。

4. 9.95×10^{-9}

5. (a) −3.4eV; (b) $\frac{h}{\sqrt{2}\pi}$; (c) 90°。

6. (a) $\frac{1}{a_0}$; (b) $\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$; (c) $-\frac{2\pi^2m_ee^4}{h^2}$。

7. (a) $\sqrt{6}\hbar$; (b) $\sqrt{6}\mu_e$。

10. $4a_0$。

12. −204.034eV。

13. Na: $^2S_{1/2}$

    F: $^2P_{1/2}$;$^2P_{3/2}$

    C: $^3D_3$; $^3D_2$; $^3D_1$; $^3P_2$; $^3P_1$; $^3P_0$; $^3S_1$; $^1D_2$; $^1P_1$; $^1S_0$。

14. 三条谱线。

习题三

1. $\frac{2\pi^2\nu\mu}{h}$; $\frac{1}{2}h\nu_0$。

2. S、p_z、d_{z^2}。

3. $\psi=0.9487\phi_a+0.3162\phi_b$。

9. NO 能级类似于 N_2，键级 2.5，不成对电子数 1，NO^+键强。

10. HBr$[\cdots4s^2\sigma^2 2p^4]$，极性共价键。

习题四

1. $\psi_1=\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_s+\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{px}$; $\psi_2=\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_s-\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{px}$

2. $\psi_1=\sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s+\sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{px}$; $\psi_2=\sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s-\sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{px}+\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}$;

$$\psi_3=\sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s-\sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{px}-\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}$$

3. $\psi_1=\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_s+\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{px}+\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{dx^2-y^2}$;

$$\psi_2=\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_s-\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{px}+\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{dx^2-y^2};$$

$$\psi_3=\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_s+\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}-\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{dx^2-y^2};$$

$$\psi_4=\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_s-\sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}-\sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{dx^2-y^2}.$$

5. $81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

6. $-152.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

7. $138\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

8. $E_1=\alpha+\sqrt{2}\beta$, $\psi_1=\frac{1}{2}\phi_1+\frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3$

$E_2=\alpha$, $\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$

$E_3=\alpha-\sqrt{2}\beta$, $\psi_3=\frac{1}{2}\phi_1-\frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3$

9. $E_1=\alpha+2\beta$, $\psi_1=\frac{1}{2}(\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4)$

$E_2=\alpha$, $\psi_2=\frac{1}{2}(\phi_1-\phi_2-\phi_3+\phi_4)$

$E_3=\alpha$, $\psi_3=\frac{1}{2}(\phi_1+\phi_2-\phi_3-\phi_4)$

$E_4=\alpha-2\beta$, $\psi_1=\frac{1}{2}(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4)$

12. (a) $2\Pi_2^2$, (b) Π_3^4, (c) Π_3^4、Π_2^2, (d) Π_4^4, (e) $2\Pi_3^4$。

13. (d)>(c)>(b)>(a)。

17. 反式产物。

21. $Cu^{2+}(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2(d_{x^2-y^2})^1$

$Ni^{2+}(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2$

22. (c)、(d)、(e)会产生畸变。

习题五

2. HCN: C_∞、$\infty\sigma_v$; CS_2: C_∞、$\infty\sigma_v$、σ_h、∞C_2、i。

3. C_3、$3\sigma_v$。

4. $\sigma_{xz}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$, $C_2^1(x)=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$。

5. C_2、σ_h、i。

7. (a) $D_{\infty h}$; (b) $C_{\infty v}$; (c) C_{2v}; (d) D_{2h}; (e) D_{2h}; (f) D_{3h}; (g) D_{3d}; (h) D_{3h}。

8. C_{4v}。

9. (a)直线型, $D_{\infty h}$; (b)弯曲型, C_{2v}; (c)直线型, $D_{\infty h}$; (d)弯曲型, C_2; (e)平面型, D_{2h}; (f)不共面, C_{2v} 或 C_{2h}。

10. 邻位: 4.64C·m; 间位: 5.95C·m; 对位: 6.51C·m。

习题六

1. $I=3.303\times10^{-47}kg\cdot m^2$, $r=1.419\times10^{-10}m$。

2. 3.864, 7.727, 11.591, 15.456cm^{-1}。

3. 113.0781pm, 113.0797pm。

4. $7.949\times10^{13}s^{-1}$, $2.63\times10^{-20}J$, $k=4.091\times10^5dyn\cdot cm^{-1}$, $^2H^{81}Br$:

$1.788\times10^{16}s^{-1}$, $E_0=5.925\times10^{-19}J$。

5. (a)是；(b) 6.928×10^{13}Hz；(c) $2.295\times10^{-20}J$；
   (d) $312.3N\cdot m^{-1}$。
6. $6.51\times10^{13}s^{-1}$，$19.05\times10^5dyn\cdot cm^{-1}$，$2.157\times10^{-20}J$。
10. 2.351T(23510 高斯)。
11. (a) —CH=、—CH_3、—CH_2—三个峰，无自旋偶合分裂；(b) 同样有三组峰，由于—CH_3与—CH=偶合，使—CH_3共振吸收峰分裂成两个，—CH=吸收峰分裂成四个(1:3:3:1)。
13. (a) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$；(b) CH_3CHO；(c) $CH_3CH(Cl)COOH$。

习题七

1. $a=b=245.95$pm；2个C原子；3个C—C键。
5. 154.4pm。
6. 201pm。
9. 202.4，233.7，143.1pm。
10. (a) $3C_4$、$4C_3$、$6C_2$、9σ、i，立方晶系，O_h；(b)同(a)；(c) $3I_4$、$4C_3$、6σ，立方晶系，T_d；(d) I_6、$3C_2$、4σ；六方晶系，D_{3h}；(e) C_6、$6C_2$、7σ、i，六方晶系，D_{6h}。
14. 360.8pm，立方面心。
15. (a)立方体心；(b) 315.7pm；(c) 2；(d) 136.7pm
16. 4个。
17. 1127.6pm，8。
18. 57.9pm。

习题八

1. 六方平面点阵，1个。
2. A_1型：立方面心，4个，$(0,0,0)\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$，
   A_3型：六方H，2个，$(0,0,0)\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}\right)$。
3. $a=2R$，$c=3.266R$。
6. $21.45g\cdot cm^{-3}$，138.7pm。
7. $a=b=292$pm，$c=476.8$pm。

8. $a=405$pm, $r=143.2$pm。

9. (a) 143pm; (b) 16.7273g·cm^{-3}; (c) 233.35pm; (d) 41.3°.

10. (a) 75.5%, 24.5%; (b) 4.25×10^{-22}g; (c) 0.5×10^{-22}cm^3; (d) 130pm.

12. CaS: 八面体,6,立方面心,NaCl 型;CsBr:立方体,8, 简单立方, CsCl 型。

13. (b) 154pm; (c) 1.53g·cm^{-3}; (d) 273.6pm; (e) 57.6°.

14. (b) 2; (c) 2SiC; (d)六方密堆积,四面体空隙;
e) 189pm。

附录二　参　考　书

[1] 周公度编著.《结构化学基础》. 北京大学出版社,1989 年
[2 徐光宪、王祥云.《物质结构》(第二版). 高等教育出版社,1987年
[3] 何福城、朱正和.《结构化学》. 人民教育出版社,1980 年
[4] 游效曾,《结构分析导论》,科学出版社,1982 年
[5] L. Pauling 著,陈洪生译.《量子力学导论》. 科学出版社. 1964 年
[6] Melvin W Hanna.《*Quantum Mechanics in Chemistry*》. 1965 年
[7] W.J. Moore.《*Basic Physical Chemistry*》, *Prentice-Hall*, 1983年
[8] P.W. Atkins.《*Physical Chemistry*》. 2nd ed. Freeman.1982年

附录三 单位制、物理常数和换算因子

国际单位制(SI)

1. SI 基本单位*

量		单位	
名称	符号	名称	符号
长度	l	米	m
质量	m	千克(公斤)*	kg
时间	t	秒	s
电流	I	安[培]*	A
热力学温度	T	开[尔文]	K
物质的量	n	摩[尔]	mol
发光强度	I_v	坎[德拉]	cd

2. 常用的 SI 导出单位

名称	符号	名称	符号	定义式
频率	ν	赫[兹]	Hz	$\mathrm{S^{-1}}$
能量	E	焦[耳]	J	$\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-2}}$
力	F	牛[顿]	N	$\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-2}=J\cdot m^{-1}}$
压力	p	帕[斯卡]	Pa	$\mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}=N\cdot m^{-2}}$
功率	P	瓦[特]	W	$\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-3}=J\cdot s^{-1}}$
电荷量	Q	库[仑]	C	$\mathrm{A\cdot s}$
电位；电压；电动势	U	伏[特]	V	$\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}=J\cdot A^{-1}\cdot s^{-1}}$
电阻	R	欧[姆]	Ω	$\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-3}\cdot A^{-2}=V\cdot A^{-1}}$
电导	G	西[门子]	S	$\mathrm{kg^{-1}\cdot m^{-2}\cdot s^{2}\cdot A^{2}}=\Omega^{-1}$
电容	C	法[拉]	F	$\mathrm{A^{2}\cdot s^{2}\cdot kg^{-1}\cdot m^{-2}=A\cdot s\cdot V^{-}}$
磁通量	Φ	韦[伯]	Wb	$\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}=V\cdot s}$
电感	L	亨[利]	H	$\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}=V\cdot A^{-1}\cdot s}$
磁通量密度(磁感应强度)	B	特[斯拉]	T	$\mathrm{kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}=V\cdot s\cdot m^{-2}}$

3. 常用物理常数

名　称	符　号	数　　值
电子质量	m_e	9.10953×10^{-31}kg
质子质量	m_p	1.67265×10^{-27}kg
真空电容率	ε_0	$8.854188\times10^{-12}C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi\times10^{-7}Js^2C^{-2}m^{-1}$
真空光速	c	$2.997925\times10^{6}ms^{-1}$
电子电荷	e	-1.60219×10^{-10}C
玻尔兹曼常数	k	$1.38066\times10^{-23}Jk^{-1}$
气体常数	R	$8.31441Jk^{-1}mol^{-1}$
普朗克常数	h	6.62618×10^{-31}Js
阿伏加德罗常数	No	$6.02205\times10^{23}mol^{-1}$
玻尔磁子	$\mu_e\left(=\frac{eh}{4\pi m_e}\right)$	$9.2740\times10^{-24}JT^{-1}$
核磁子	$\mu_N\left(=\frac{eh}{4\pi m_p}\right)$	$5.05082\times10^{-27}JT^{-1}$
玻尔半径	$a_0\left(=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}\right)$	5.29177×10^{-11}m
里德堡常数	$R_\infty\left(=\frac{m_e e^4}{8ch^3\varepsilon_0^2}\right)$	$1.097373\times10^{5}cm^{-1}$

4. 常用的换算因数

(1) 能量

	J	cal	erg	cm³·atm	eV
1 J	1	0.2390	10^{7}	9.869	6.242×10^{18}
1 cal	4.184	1	4.184×10^{7}	41.29	2.612×10^{19}
1 erg	10^{-7}	2.390×10^{-8}	1	9.869×10^{-7}	6.242×10^{11}
1 cm³·atm	0.1013	2.422×10^{-2}	1.013×10^{5}	1	6.325×10^{17}
1eV	1.602×10^{-19}	3.829×10^{-20}	1.602×10^{-12}	1.581×10^{-12}	1

(2) 相当的能量

	$J \cdot mol^{-1}$	$cal \cdot mol^{-1}$	尔格·分子
$1cm^{-1}$的波数	11.96	2.859	1.986×10^{-16}
每分子的电子伏特(eV)的能量	9.649×10^{4}	2.306×10^{4}	1.602×10^{-12}

(3) 压力

	Pa	atm	mmHg	bar(巴)	$dyn \cdot cm^{-2}$ (达因·厘米$^{-2}$)	$lbf \cdot in^{-2}$ (磅力英寸$^{-2}$)
1 Pa	1	9.869×10^{-5}	7.501×10^{-3}	10^{-5}	10	1.450×10^{-4}
1 atm	1.013×10^{-5}	1	760.0	1.013	1.013×10^{6}	14.70
1 mmHg(Torr)	133.3	1.316×10^{-3}	1	1.333×10^{-3}	1333	1.934×10^{-2}
1 bar	10^{5}	0.9869	750.1	1	10^{6}	14.50
1 $dyn \cdot cm^{-2}$	10^{-1}	9.869×10^{-7}	7.501×10^{-4}	10^{-6}	1	1.450×10^{-5}
1 $lbf \cdot in^{-2}$	6895	805×10^{-2}	51.71	6.895×10^{-2}	6.895×10^{4}	1

0℃(冰点)	273.15K
升(L)	$1dm^3$(1964 年后的定义)
升(L)	$1.000028dm^3$(1964 年前的定义)
英寸(ln)	$2.54\times10^{-2}m$
磅(lb)	0.4536kg
埃(A)	$1\times10^{-10}m=0.1nm$

附录四　金属

Li　3 A_2 3.039(8)	Be　4 A_3 2.226(6) 2.286(6)					
Na　11 A_2 3.716(8)	Mg　12 A_3 3.197(6) 3.209(6)	Al　13 A_1 2.864(12)	Si　14 A_4 2.353(4)			
K　19 A_2 4.544(8)	Ca　20 A_1 3.947(12) A_3 3.940(6) 3.955(6)	Sc　21 A_3 3.256(6) 3.309(6) A_1 3.212(12)	Ti　22 A_3 2.896(6) 2.951(6)	V　23 A_2 2.622(8)	Cr　24 A_2 2.498(8)	Mn　25 A_{12} A_{13} A_6
Rb　37 A_2 4.95 (8)	Sr　38 A_1 4.303(12)	Y　39 A_3 3.551(6) 3.647(6)	Zr　40 A_3 3.179(6) 3.231(6)	Nb　41 A_2 2.858(8)	Mo　42 A_2 2.725(8)	Tc　43 A_3 2.703(6) 2.735(6)
Cs　55 A_2 5.324(8)	Ba　56 A_2 4.347(8)	*　57 Ln A_1 3.745(12) A_3 3.739(6) 3.770(6)	Hf　72 A_3 3.127(6) 3.195(6)	Ta　73 A_2 2.860(8)	W　74 A_2 2.741(8)	Re　75 A_3 2.741(6) 2.760(6)
Fr　87	Ra　88	Ac　89 A_1 3.756(12)	Th　90 A_1 3.595(12)	Pa　91 A_0	U　92	Np　93
*　58 Ce A_1 3.650(12) A_3 3.620(6) 3.652(6)	Pr　59 A_1 3.649(12) A_3 3.640(6) 3.673(6)	Nd　60 A_3 3.628(6) 3.658(6)	Pm　61	Sm　62 A_3 3.587(6) 3.629(6)	Eu　63 A_2 3.989(8)	Gd　64 A_3 3.573(6) 3.636(6)

注：表中数据是在20℃或25℃时的数值，元素符号下的数字表示原子间最小距

元素晶体的结构

Fe 26 A_2 2.482(8)	Co 27 A_1 2.506(12) A_3 2.501(6) 2.507(6)	Ni 28 A_1 2.492(12)	Cu 29 A_1 2.556(12)	Zn 30 A_3 2.665(6) 2.913(6)	Ga 31 A_{11}	Ge 32 A_4 2.450(4)
Ru 44 A_3 2.650(6) 2.706(6)	Rh 45 A_1 2.690(12)	Pd 46 A_1 2.751(12)	Ag 47 A_1 2.889(12)	Cd 48 A_3 2.979(6) 3.293(6)	In 49 A_6	Sn 50 A_4 2.810(4) A_6
Os 76 A_3 2.675(6) 2.735(6)	Ir 77 A_1 2.714(12)	Pt 78 A_1 2.775(12)	Au 79 A_1 2.884(12)	Hg 80 A_{10} 3.000(6) 3.466(6) (−46℃)	Tl 81 A_3 3.408(6) 3.457(6)	Pb 82 A_1 3.500(12)
Pu 94 A_1 3.285(12)						
Tb 65 A_3 3.525(6) 3.601(6)	Dy 66 A_3 3.503(6) 3.590(6)	Ho 67 A_3 3.486(6) 3.577(6)	Er 68 A_3 3.468(6) 3.559(6)	Tm 69 A_3 3.447(6) 3.538(6)	Yb 70 A_1 3.880(12)	Lu 71 A_3 3.453(6) 3.503(6)

离(以Å为单位)括号中数字表示相应的邻近原子数目。

元　素　周　期　表

主族金属　过渡金属　内过渡金属　准金属　非金属　稀有气体

原子序数 — 47 Ag — 元素符号，红色指放射性元素
元素名称注*的是人造元素 — 银
外围电子层排布，括号指可能的电子层排布 — $4d^{10}5s^1$
相对原子质量 — 107.9

族 / 周期	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	电子层	VIIIA族电子数
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																	2 He 氦 $1s^2$ 4.003	K	2
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012											5 B 硼 $2s^22p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^22p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^22p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^22p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^22p^5$ 19.00	10 Ne 氖 $2s^22p^6$ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31											13 Al 铝 $3s^23p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.07	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.88	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.61	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.96	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^45s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.94	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ (98)	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	71 Lu *镥 $5d^16s^2$ 175.0	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.9	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^26p^4$ (209)	85 At 砹 $6s^26p^5$ (210)	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ (222)	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ (223)	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0	103 Lr **铹 $(6d^17s^2)$ [260]	104 Unq * $(6d^27s^2)$ (261)	105 Unp * $(6d^37s^2)$ (262)	106 Unh * $(6d^47s^2)$ (263)	107 Uns * $(6d^57s^2)$ (262)	108 Uno * $(6d^67s^2)$ (265)	109 Une * $(6d^77s^2)$ (266)											

*镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^36s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^46s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^56s^2$ (145)	62 Sm 钐 $4f^66s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^76s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^96s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$ 162.5	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$ 173.0
**锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$ 227.0	90 Th 钍 $6d^27s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$ 237.0	94 Pu 钚 $5f^67s^2$ (244)	95 Am 镅* $5f^77s^2$ (243)	96 Cm 锔* $5f^76d^17s^2$ (247)	97 Bk 锫* $5f^97s^2$ (247)	98 Cf 锎* $5f^{10}7s^2$ (251)	99 Es 锿* $5f^{11}7s^2$ (252)	100 Fm 镄* $5f^{12}7s^2$ (257)	101 Md 钔* $(5f^{13}7s^2)$ (258)	102 No 锘* $(5f^{14}7s^2)$ (259)

附录六 离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径表（单位Å）

（以配位数为 6 的 NaCl 型为标准，配位数等于 12，8，4 时应分别乘以 1.12，1.03 和 0.94）

- r_v＝范德华半径
- r_c＝共价半径
- r_m＝金属原子半径
- r_i＝离子半径：哥希密特离子半径；保林晶体半径（在括弧内）

元素	族	r_v	r_c	r_m	r_i
1H	I	1.2	0.37		1−(2.08)
2He	0				
3Li	I		1.22	1.51	1+0.70 (0.60)
4Be	II		0.89	1.13	2+0.34 (0.31); 3+(0.20)
5B	III		0.88		3+(0.20)
6C	IV		0.77		4−(2.60); 4+0.20 (0.15)
7N	V	1.5	0.74		3−(1.71); 3+0.16; 5+0.15 (0.11)
8O	VI	1.40	0.74		2−1.35 (1.40); 6+(0.09)
9F	VII	1.35	0.72		1−1.33 (1.36); 7+(0.07)
10Ne	0	1.59			
11Na	I		1.57	1.85	1+0.98 (0.95)
12Mg	II		1.37	1.60	2+0.75 (0.65)
13Al	III		1.25	1.43	3+0.55 (0.50)
14Si	IV		1.17		4−1.98 (2.71); 4+0.40 (0.41)
15P	V	1.9	1.10		3−1.86 (2.12); 3+0.44; 5+0.35 (0.34)
16S	VI	1.85	1.04		2−1.82 (1.84); 4+0.37; 6+0.30 (0.29)
17Cl	VII	1.80	0.99		1−1.81 (1.81); 5+0.34; 7+(0.26)
18A	0	1.91			
19K	Ia		2.02	2.25	1+1.33 (1.33)
20Ca	IIa		1.74	1.96	2+1.05 (0.99)
21Sc	IIIa		1.44	1.63	3+0.83 (0.91)
22Ti	IVa		1.32	1.45	2+0.76; 3+0.70 (0.69); 4+0.61 (0.68)
23V	Va		1.22	1.31	2+0.88; 3+0.75 (0.36); 4+0.61; 5+(0.59)
24Cr	VIa		1.17	1.32(h)−1.25(c)	2+0.89; 3+0.65 ([illegible]); 6+0.36 (0.52)
25Mn	VIIa		1.17	1.12−1.50	2+0.91 (0.80); 3+(0.62); 4+0.52; 7+(0.46)
26Fe	VIII		1.16	1.24	2+0.83 (0.75); 3+0.67 (0.60)
27Co	VIII		1.16	1.25	2+0.82 (0.72); 3+0.65
28Ni	VIII		1.15	1.32(h)−1.24(c)	2+0.78 (0.70)
29Cu	Ib		1.17	1.27	1+(0.96); 2+0.72
30Zn	IIb		1.25	1.32−1.47	2+0.83 (0.74)
31Ga	IIIb		1.25	1.22−1.38	3+0.62 (0.62)
32Ge	IVb		1.22		4−(2.72); 2+0.65; 4+0.55 (0.53)
33As	Vb	2.0	1.21		3−1.91 (2.22); 3+0.69; 5+(0.47)
34Se	VIb	2.00	1.17		2−1.93 (1.98); 4+0.5; 6+0.35 (0.42)
35Br	VIIb	1.95	1.14		1−1.96 (1.95); 5+0.47; 7+(0.39)
36Kr	0	2.01			
37Rb	Ia		2.16	2.44	1+1.49 (1.48)
38Sr	IIa		1.91	2.15	2+1.13 (1.13)
39Y	IIIa		1.61	1.61	3+0.95 (0.93)
40Zr	IVa		1.45	1.60	4+[illegible] (0.80)
41Nb	Va		1.34	1.42	4+0.74; 5+(0.70)
42Mo	VIa		1.29	1.36	4+0.68; 6+0.65 (0.62)
43Tb	VIIa			1.34	7+0.56
44Ru	VIII		1.21	1.33	4+0.65
45Rh	VIII		1.25	1.34	3+0.75; 4+0.65
46Pd	VIII		1.20	1.37	2+0.80; 4+0.65
47Ag	Ib		1.34	1.44	1+1.13 (1.26); 2+0.89
48Cd	IIb		1.41	1.48−1.65	2+0.99 (0.97)
49In	IIIb		1.50	1.62−1.68	3+0.92 (0.81)
50Sn	IVb		1.41		4−(2.94); 2+1.02; 4+0.74 (0.71)
51Sb	Vb	2.2	1.41		3−2.08 (2.45); 3+0.90; 5+(0.62)
52Te	VIb	2.20	1.37		2−2.12 (2.21); 4+0.89; 6+(0.56)
53I	VIIb	2.15	1.33		1−2.20 (2.16); 5+0.94; 7+(0.50)
54Xe	0	2.20			
55Cs	Ia		2.35	2.62	1+1.70 (1.69)
56Ba	IIa		1.98	2.17	2+[illegible] (1.35)
57La	IIIa		1.69	1.87	3+1.15 (1.15)
58Ce			1.65	1.82	3+1.19 ([illegible]); 4+1.01 ([illegible])
59Pr			1.65	1.82	3+1.16 ([illegible]); 4+1.00
60Nd			1.64	1.82	3+1.15 ([illegible])
61Pm				1.8	3+(1.[illegible]0)
62Sm			1.66	1.8	3+1.13 (1.00)
63Eu			1.85	2.04	2+1.29; 3+1.13 (1.09)
64Gd			1.61	1.79	3+1.11
65Tb			1.59	1.77	3+1.09; 4+0.81
66Dy			1.59	1.77	3+1.07
67Ho			1.58	1.76	3+1.05
68Er			1.57	1.75	3+1.04
69Tm			1.56	1.74	3+1.04
70Yb			1.70	1.93	3+1.00
71Lu			1.56	1.74	3+0.99
72Hf	IVa		1.44	1.66	4+0.86
73Ta	Va		1.34	1.43	5+0.73
74W	VIa		1.30	1.36	4+0.68 (0.66); 6+0.65
75Re	VIIa		1.28	1.37	4+0.72; 7+0.56
76Os	VIII		1.25	1.35	4+0.88; 6+0.69
77Ir	VIII		1.26	1.35	4+0.66
78Pt	VIII		1.29	1.38	2+1.06; 4+0.92
79Au	Ib		1.34	1.44	1+(1.37); 3+0.85
80Hg	IIb		1.44	1.50−1.73	1+1.27; 2+1.12 (1.10)
81Tl	IIIb		1.55	1.67−1.70	1+1.49 (1.44); 3+1.05 (0.95)
82Pb	IVb		1.54	1.74	4−2.15; 2+1.32 (1.21); 4+0.84 (0.84)
83Bi	Vb		1.52	1.55	3−2.13; 3+1.20; 5+(0.74)
84Po	VIb		1.53		6+0.67
85At	VIIb				7+0.62
86Rn	0				
87Fr	Ia				1+1.80
88Ra	IIa				2+1.42
89Ac	IIIa				3+1.18
90Th			1.65	1.80	4+1.02
91Pa					3+1.13; 4+0.98; 5+0.89
92U			1.42	1.53	4+0.97; 6+0.80
93Np					3+1.10; 4+0.95
94Pu					3+1.08; 4+0.93
95Am					3+1.07; 4+0.92
96Cm					
97Bk					
98Cf					
99Es					
100Fm					
101Md					
102No					

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝结构化学基础
作者＝
页数＝２７１
ＳＳ号＝１０３０９５５１
出版日期＝